Mémoire déposé pour le Prix Plon

M. Courtois

1914

Prix Flon 1914.

ETUDE SUR LES SELS ORGANIQUES URANIQUES.

---

par

G. COURTOIS



ETUDE SUR LES SELS ORGANIQUES URANIQUES .

HISTORIQUE.

Jusqu'à Peligot, l'Oxyde UO^2 était considéré comme un corps simple dont l'oxyde UO^3 ~~donnant~~ avec les acides des sels jaunes bien cris-tallisés. Dans la suite, on attribua à ce radical complexe le nom d'uranyle, car dans tous les composés qui en dérivent, il se conduit comme un corps simple. Ce fait est d'ailleurs mis en évidence dans les formules représentatives des combinaisons qu'il fournit avec les acides. C'est uniquement des composés de ce genre que nous étudierons dans le cours de notre travail .

Lorsqu'on entreprend la bibliographie des sels organi-ques d'uranyle, on est frappé non seulement du petit nombre de ceux qui ont été préparés mais encore du manque de détails sur leurs propriétés.

En effet, exception faite pour ceux dérivant des acides acétique, oxalique, succinique et tartrique, on peut dire que la question reste entière. Il était donc intéressant de pour-suivre l'étude de ces composés.

De tous les sels d'uranyle, le mieux connu et le plus facile à utiliser est l'azotate neutre d'uranyle;aussi a-t-il été le point de départ de la préparation de tous les autres. Pour cela, on avait recours à l'un de ces trois procédés: I)

1°) Combinaison d'un acide dilué avec le produit de décomposition de l'azotate par la chaleur vers 300°, concentration de la liqueur obtenue jusqu'à cristallisation; 2°) déplacement de l'acide azotique par un autre acide; 3°) double décomposition, entre deux solutions, l'une d'azotate d'uranyle et l'autre ~~d'un~~ du sel alcalin voulu, pour l'obtention des sels insolubles ou peu solubles.

Nous avons refait l'étude de la plupart des sels organiques d'uranyle, mais nous tenons à donner dans ~~cette~~ cet historique l'état de la question au moment de la rédaction de notre travail et cela en suivant l'ordre chronologique. Pour ceux d'entre eux qui ont été l'objet de recherches nombreuses, nous ferons dans la suite une bibliographie plus complète.

Tout d'abord, Berzélius signale dans son traité de chimie l'existence d'un certain nombre de composés, comme le formiate, le valérianate, le malate, le citrate et les décrit comme des sels jaunes, plus ou moins solubles et plus ou moins facilement cristallisables, sans insister davantage sur leur véritable nature.

C'est Peligot (I) qui le premier prépare des sels organiques d'uranyle purs. En I842, il isole l'acétate et l'oxalate d'uranyle qui lui servent à la détermination du poids atomique de l'uranium. Il attribue à l'acétate d'uranyle la

---

(I) Peligot - C.R. XII,p.735 - An.Phys.et CH.(3) V,p.39 (1842)

formule d'un sel neutre à 2 molécules d'eau: $(CH^3CO^2)^2 UO^2$ $2H^2O$, et à l'oxalate celle d'un composé également neutre à 3 molécules d'eau : $(CO^2)^2 UO^2, 3H^2O$.

La même année et presque en même temps, Ebelmen (2) prépare et étudie l'oxalate d'uranyle auquel il assigne la même formule que Péligot.

En 1843, Wertheim (3) reprend les recherches de ses prédécesseurs sur l'acétate dont il prépare l'hydrate à $2H^2O$ déjà obtenu et un autre hydrate à $3H^2O$, stable à une température inférieure à 10°. Dans le même mémoire, il étudie un certain nombre d'acétates doubles dont nous parlerons ultérieurement.

Péligot (4) donne en 1844 la préparation de deux tartrates d'uranyle: le premier qu'il considère comme anhydre et qu'il représente par la formule: $(C^4O^6H^6)UO^3$: en fait ce sel retient une molécule d'eau, qui est énergiquement fixée et ne peut être arrachée ni dans le vide, ni même à une température de 200°; le second, qui cristallise avec 3 molécules d'eau de plus que le précédent, les perd soit par dessication dans le vide, soit par exposition à la température de 150° pour donner le sel précédemment cité. Dans le même travail, il prépare aussi une combinaison complexe entre l'émétique d'antimoine et l'azotate d'uranyle à laquelle il attribue la formule suivante;

---

(2) Ebelmen - Ann. de Phys. et Ch. (3) V. p. 189 (1842)
(3) Wertheim - Ann.de Phys.& Ch.(3) XI.p.49 (1843)
(4) Peligot - Ann.Phys.& Ch.(3) XII.p.463 (1844)

$(C^4O^6H^6)^2(Sb^2O^3)(UO^3)$, $7H^2O$. Ce composé perd ses 7 molécules d'eau dans le vide; porté à la température de 200°, il abandonne une nouvelle quantité d'eau pour donner le produit suivant: $(C^4H^2O^4)^2(Sb^2O^3)UO^3$; enfin ce dernier à plus haute température se détruit en répandant une forte odeur de caramel.

Rammelsberg (5) en 1855, isole le ~~muriate~~ succinate d'uranyle corps neutre, cristallisant avec une molécule d'eau et insoluble dans l'eau.

En 1858, Weselsky(6) entreprend l'étude d'un assez grand nombre de sels doubles formés à partir de l'acétate d'uranyle et détermine leur formule de constitution. Puis il faut attendre une dizaine d'années pour voir apparaitre de nouvelles publications; en 1872 Rammelsberg(7) établit la formule et le système cristallin de l'acétate double d'uranyle et de cobalt et de l'acétate double d'uranyle et de cuivre, puis, en 1884, ce même savant(8) publie un mémoire dans lequel il reprend et complète l'étude générale des acétates doubles d'uranyle. Pour préparer ces composés, on a indiqué les 3 procédés suivants:
1°) Quand le carbonate du métal qu'on veut combiner à l'acétate d'uranyle est soluble, on verse la solution dans la solution chaude de l'acétate, jusqu'à ce qu'il commence à se former un précipité d'uranate, puis on ajoute de l'acide acétique pour le redissoudre et on évapore jusqu'à cristallisation.

---

(5) Rammelsberg - J. der Chemi, 467 (1855)
(6) Weselsky - J.f.pr.Ch. LXXV,p.55(1858)-Rép.de Ch.Pure 177(1859)
(7) Rammelsberg - Pogg.Ann. (CXXXXV)p.158 - B.S.C.(XVII)p.209 (1872)
(8) Rammelsberg - Ann.Phys.Ch.t.XXIV, p.293 - (1884)

2°) Quand le carbonate est insoluble, on le mélange à la solu-tion bouillante d'azotate d'uranyle jusqu'à ce que tout l'o-xyde uranique soit précipité, puis on dissout ce précipité dans l'acide acétique et on fait cristalliser.

3°) On mélange 2 molécules des acétates simples et on fait cris-talliser à plusieurs reprises dans une liqueur acidulée par l'acide acétique.

Les sels que l'on obtient ainsi sont généralement bien cristallisés, jaunes et solubles dans l'eau. Ils répondent aux 2 types (suivants) (dans lesquels $\bar{A}$ représente le radical acétyl)

1°/ $\bar{A}^2UO^2$, $\bar{A}M'$, nH^2O pour les métaux monovalents;

11°/ $2(\bar{A}^2UO^2)$, $\bar{A}^2M''$, nH^2O pour les métaux bivalents sauf cepen-dant pour les acétates doubles de cadmium et d'uranyle, de plomb et d'uranyle et de glucinium et d'uranyle qui possèdent une composition donnée par la première formule. Voici d'ailleurs la liste de ces sels classés ainsi que nous venons de l'indi-quer, avec le nom des auteurs qui les ont étudiés spécialement.

I°) $UO^2.\bar{A}^2, M'\bar{A}, nH^2O$.

$UO^2, \bar{A}^2, NH^4\bar{A}$	($3H^2O$ (Wertheim(3))) anhydre (Rammelsberg(8) Zehenter(9))
$UO^2\bar{A}^2, K\bar{A}$	(H^2O (Wertheim, Rammelsberg)) I/2 H^2O (Zehenter)
$UO^2\bar{A}^2, Na\bar{A}$	(anhydre (Wertheim, Rammelsberg, Zehenter)
$UO^2\bar{A}^2, Li\bar{A}$	($3H^2O$ (Rammelsberg)) $5H^2O$ à température inférieure à I5° (Wyrouloff(IO)
$UO^2\bar{A}^2, Ag\bar{A}$	(H^2O (Wertheim)
$UO^2\bar{A}^2, Gl\bar{A}^2$	($2H^2O$ (Rammelsberg)
$UO^2\bar{A}^2, Cd\bar{A}^2$	($6H^2O$ (Weselsky(6), Rammelsberg)
$UO^2\bar{A}^2, Pb\bar{A}^2$	($6H^2O$ (Wertheim))$4H^2O$ (Rammelsberg)

2°) $2(UO^2\bar{A}^2), M''\bar{A}^2, nH^2O$

$2UO^2\bar{A}^2, Ba\bar{A}^2$	($6H^2O$ (Wertheim)
$2UO^2\bar{A}^2, St\bar{A}^2$	($6H^2O$ (Wartheim, Rammelsberg)
$2UO^2\bar{A}^2, Ca\bar{A}^2$	($8H^2O$ (Weselsky))$6H^2O$ (Rammelsberg)
$2UO^2\bar{A}^2, Mg\bar{A}^2$	($7H^2O$ (Weselsky, Rammelsberg))$I2H^2O$ à température inférieure à 0° (Rammelsberg)
$2UO^2\bar{A}^2, Zn\bar{A}^2$	($3H^2O$ (Wertheim))$7H^2O$ (Weselsky, Rammelsberg)
$2UO^2\bar{A}^2, Ni\bar{A}^2$	($7H^2O$ (Weselsky, Rammelsberg)
$2UO^2\bar{A}^2, Co\bar{A}^2$	($7H^2O$ (Weselsky, Rammelsberg)
$2UO^2\bar{A}^2, Fe\bar{A}^2$	($7H^2O$ (Rammelsberg)
$2UO^2\bar{A}^2, Mn\bar{A}^2$	($I2H^2O$ (Weselsky, Rammelsberg))$6H^2O$ (Rammelsberg)
$2UO^2\bar{A}^2, Cu\bar{A}^2$	($4H^2O$ (Rammelsberg)

---

(9) Zehenter - Monatshefte f. Chimie 2I p.235 (I900)
(IO) Wyrouboff) B. Soc. Min. 8 p.II5 (I895)

Bien que ces acétates doubles aient été le sujet de travaux assez nombreux, on voit qu'il existe encore quelques doutes sur l'état d'hydratation de certains d'entre eux. L'acétate d'uranyle peut aussi fournir des acétates triples qui ont été l'objet de recherches de la part de Wyrouboff(11). Ce savant a montré que les combinaisons, qui contiennent à côté de l'acétate d'uranyle et de l'acétate de sodium, un autre acétate d'un métal du groupe du magnésium, ont toute la même teneur en eau, le même système de cristallisation, et présentent les mêmes transformations à des températures déterminées. Leur formule générale est la suivante: $\bar{A}^6(UO^2)^3$, $\bar{A}^2M''$, $\bar{A}M'$, $9H^2O$, dans laquelle M'' représente un métal de la série du Mg et M' un métal monovalent. On peut encore l'écrire d'une façon plus simple: $\bar{A}^9(UO^2)^3$, $M'M''$, $9H^2O$. En raison de la similitude de tous ces composés, Wyrouboff propose de les considérer comme les sels d'un acide complexe non isolé qui répondrait à la formule: $\left\{(C^2H^3O^2)^3H^3\right\}^3$, $9H^2O$.

Dans une étude générale sur l'action catalytique à la lumière solaire des sels d'uranyle vis-à-vis de différents acides organiques, Fay(12) isole par hasard en 1896 le malonate d'uranyle auquel il attribue la formule $(CO^2-CH^2-CO^2)\ UO^2$, $3H^2O$ sans décrire ses propriétés.

---

(11) Wyrouboff - B.Soc.Chim.(3) t.XI,p.531(1894)
(12) Fay - Am, 18. p.281(1896)

En I899, Rosenheim(13) prépare un oxalate basique, $2UO^3,C^2O^3,7H^2O$ ainsi que certains composés doubles formés par l'oxalate d'uranyle d'une part et les oxalates des métaux alcalins et alcalino-terreux d'autre part.

La même année, K.Dittrich(I4) étudie au point de vue physico-chimique (surtout au point de ~~vue~~ (de la) conductibilité électrique) les solutions de différents sels organiques d'uranyle. Pour obtenir ces solutions, il dissolvait à la température ordinaire l'acide uranique UO^3, H^2O dans les acides dilués (ces produits étant placés en quantité théorique pour former les sels neutres) au moyen d'une agitation mécanique prolongée; mais dans le cours de son travail il n'isole aucun des sels dont il a obtenu les solutions. Dans son mémoire, il insiste aussi sur la grande facilité avec laquelle les sels d'uranyle donnent des sels complexes.

Nous trouvons ensuite en I900 une publication de Zehenter(9) concernant l'acétate d'uranyle et surtout les acétates basiques d'uranyle qu'il obtient par dissociation par l'eau à froid et à chaud de l'acétate neutre .

Puis, Itzig(I5) confirme en I902 les travaux de Péligot en ce qui concerne le tartrate d'uranyle, toutefois il propose par ~~suite du~~ (de la grandeur) pouvoir rotatoire moléculaire de ce sel qui est .

(I3) ROsenheim - Zeit. ~~anag~~ anorg. Ch.20,p.284 (I899)
(I4) K.Dittrich - Zeits.f.phys.Ch.29,p.449 (I899)
(I5) Itzig - Ber. Deutsch. Ch. Ges.- 34 .p.3822 (1902)

sept fois plus élevé environ que celui des tartrates neutres, de le considérer, non comme tel, mais comme une combinaison complexe uranique, comme un acide tartro-uranique, et il développe la formule ainsi: $OHCO-CHOH-CHOH-CO^2-UO^2OH$.

Il signale aussi l'existence du malate neutre qu'il ne peut obtenir cristallisé, mais qu'il considère comme le précédent par suite de son activité optique et par similitude comme un corps de formule complexe qu'on pourrait représenter de la même façon: $OHCO-CH^2-CHOH-CO^2UO^2OH$.

En 1904, Rimbach(16) étudie quelques sels doubles de divers acides organiques comme les propionates doubles, les butyrates doubles et les valérates d'uranyle et de sodium ou de potassium.

Quelques années plus tard, Wyrouboff(17) en 1910 publie un travail très intéressant sur les oxalates doubles et les classe en quatre groupes répondant aux types suivants:

1°/ $UO^3\ R^2O\ 2C^2O^3$

2°/ $UO^3\ 2R^2O\ 3C^2O^3$

3°/ $2UO^3\ 3R^2O\ 5C^2O^3$

4°/ $2UO^3\ R^2O\ 3C^2O^3$

En 1912, Mazzuchelli et d'Alceo(18) cherchent à déterminer dans quelles conditions les sels d'uranyle donnent naissance à des complexes. D'après eux, le cas le plus simple est

---

(16) Rimbach - Ber. Dtsch. Chem. Ges, 37 p.461 (1904)
(17) Wyrouboff - B. Soc. fr. Min. 32, p.340 (1910)
(18) Mazzuchelli & d'Alceo - Atti d. R. Accad. Lincei Roma. 21 (II), p. 622 (1912)

celui où le sel complexe est beaucoup moins soluble que chacun des composants; dans ces conditions, il se sépare par précipitation. Au contraire, lorsque le complexe est très facilement soluble, on peut affirmer son existence lorsque les deux composants ont une solubilité anormale surtout si l'un d'eux est peu soluble. Dans les autres cas, on ne doit cependant pas conclure à l'absence de sel complexe, mais on peut être assuré que sa stabilité est très faible. Au cours de ces recherches, ils ont constaté que les composés azotés ne donnaient pas de complexe avec les sels d'uranyle. Ainsi l'acide aminoacétique, l'asparagine, l'acide aminobenzoïque, l'acide sulfanilique, à l'état de sel alcalin ou alcalino-terreux, traités par le nitrate ou le sulfate d'uranyle laissent précipiter soit un sel neutre d'uranyle soit un sel basique, mais pas de sel double. Ils décrivent les sels suivants: l'asparaginate d'uranyle; sel jaune verdâtre partiellement hydrolysable par l'eau de formule $UO^2(C^4H^5O^4N)^2,3H^2O$; l'aminobenzoate d'uranyle, jaune verdâtre aussi, devenant cristallin à chaud de composition: $UO^2(C^7O^6O^2N)^2,4H^2O$; le sulfanilate d'uranyle qu'ils obtiennent en concentrant au bain-marie le mélange des deux sels composants et auquel ils attribuent la formule d'un sel basique jaune orangé: $UO^3C^6H^7O^3NS,H^2O$ -

Enfin, en novembre 1913, Mazzuchelli & Perret(19) déterminent les spectres d'absorption des solutions de certains

(19) Mazzuchelli & Perret - Atti d. R. Accad. Lincei. Roma - 22 (II) p.546 (1913)

sels d'uranyle (tartrate, malate, quinate, lactate, salicylate, glycolate) en s'attachant surtout à leur variation avec l'alcalinité du liquide, alcalinité qu'ils obtiennent par addition de base convenable (potasse, pyridine). Pour préparer leurs solutions, ils opèrent par double décomposition entre le chlorure d'uranyle et le sel alcalin voulu, puis ils les additionnent d'une quantité convenable de base jusqu'à commencement de précipité.

L'exposé que nous venons de faire nous montre que les sels organiques uraniques ont été peu étudiés en général. A part l'acétate et l'oxalate, il en est bien quelques-uns qui ont été décrits, mais d'une façon très incomplète tant au point de vue de leur état d'hydratation qu'au point de vue de leurs propriétés. D'autre part, ces corps, par leurs procédés mêmes de préparation, n'ont pas toujours été obtenus dans un grand état de pureté. Ils peuvent en effet contenir une plus ou moins grande proportion soit d'azotate d'uranyle soit de sel double ainsi que l'ont indiqué Wyrouboff(IO) et Zehenter(9) dans leur étude sur l'acétate d'uranyle.

Pour éviter toutes ces causes d'erreur, nous avons préparé tous nos sels par action directe de l'hydrate uranique pur UO^3, H^2O sur les acides organiques purs dilués.

Nous avons réussi à préparer un assez grand nombre de sels organiques d'uranyle dans un état de pureté très grand,

ce qui nous a permis d'étudier avec sûreté leurs principales propriétés. Nous avons insisté à dessein sur le détail même de ces préparations afin de permettre, dans le cas où de tels composés seraient susceptibles d'application thérapeutique, de les obtenir sous un aspect et dans un état de pureté constants.

Nous avons, pour chaque sel, déterminé ses différents états d'hydratation, recherché la présence des sels acides, des sels ba--siques, mis en évidence l'action de l'eau I°/ à froid et à chaud; 2°/ à la lumière et à l'obscurité.

Dans le cours de notre travail, nous étudierons d'abord les sels organiques uraniques dérivant: I°/ des monoacides à fonction simple de la série grasse et aromatique; 2°/ des mono--acides à fonction complexe (acide-alcool, acide-phénol); puis ceux provenant: I°/ des biacides à fonction simple; 2°/ des po--lyacides à fonction complexe.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Toxicologie de l'Ecole Supérieure de Pharmacie de Paris. Nous remercions bien sincèrement notre Maitre M. le Professeur Lebeau, auprès de qui nous avons appris la pratique du laboratoire, de nous avoir indiqué ce sujet et de nous avoir permis, grâce à ses en--couragements incessants et ses conseils éclairés de mener notre tâche à bonne fin. Nous le prions d'agréer l'hommage de notre profonde reconnaissance et de notre respectueux dévouement.

Nous exprimons de même notre plus vive gratitude et notre bien sincère attachement à M. Lafont, Pharmacien en Chef de l'Hôpital de la Pitié qui, pendant nos cinq années d'Internat, a toujours été pour nous un guide sûr et dévoué.

C H A P I T R E   I

SELS URANIQUES DÉRIVANT DES MONOACIDES A FONCTION SIMPLE.

FORMIATE D'URANYLE

Le formiate d'uranyle a été signalé par ~~Buzélius~~ Berzélius comme un sel gommeux, incristallisable, Depuis cette époque, nous n'avons trouvé trace nulle part de travaux sur ce composé, ex--ception faite toutefois pour Dittrich(I4) qui a étudié la con--ductibilité d'une solution de ce sel, préparée comme nous l' avons dit dans notre introduction, sans isoler pour cela le formiate lui-même. L'année dernière, MM. Oeschner de Coninck et Raynaud(20) ont analysé un formiate anhydre qui avait été préparé pour eux par une grande maison industrielle.

Lorsque nous avons entrepris notre travail, l'histoire du formiate d'uranyle était donc fort incomplète.

<u>FORMIATE D'URANYLE HYDRATE</u>. - Nous n'avons pu reconnaitre l'existen--ce que d'un seul hydrate,c'est le monohydrate:$(HCO^2)^2UO^2,H^2O$

<u>Formiate à $1H^2O$</u>

PREPARATION. Dans une capsule de porcelaine chauffée au bain-marie

---

(20) Oeschner de Conninck et Raynaud - B.Soc.Chim. (4) 11, (1912) p.1037 ~~5 Mars 1913~~
B. Soc. Chim. (4) 13, (1913) p.221

nous plaçons 100gr de monohydrate uranique UO^3,H^2O pur(21) a-vec 700 à 800cc d'eau distillée; dès que la température atteint 80° environ, nous ajoutons 60 à 70 cc d'acide formique pur et nous agitons jusqu'à dissolution complète. Lorsque la solution a diminué de moitié de son volume, nous l'abandonnons au re-froidissement. Le produit cristallin qui prend naissance est essoré, puis séché convenablement à l'air.

ANALYSE. - Avant de faire l'analyse de ce sel, nous avons consta-té que le produit séché à l'air, placé ensuite sous une clo-che à acide sulfurique ne changeait pas sensiblement de poids (1% environ)

---

(21) Pour obtenir l'oxyde uranique monohydraté pur, nous avons employé l'un ou l'autre des procédés indiqués par M. Lebeau (21 bis) Nous les rappellerons ici brièvement. Le premier consiste, à exposer à l'étuve à 150° pendant une quinzaine de jours de l'azotate d'uranyle à $2H^2O$ pur préparé spécialement. Dans ces conditions, ce sel se décompose en libérant de l'acide azotique et en laissant l'acide uranique presque complètement privé d'azotate. Pour avoir l'acide uranique pur, il suffit de le la-ver à l'eau pour le débarasser complètement de produits solu-bles nitrés ce que l'on constate facilement au moyen du réac-tif à la diphénylamine; le deuxième procédé consiste à cal-ciner d'abord à une température d'environ 300° le même azo-tate d'uranyle à $2H^2O$ pur, puis après pulvérisation aussi com-plète que possible de la masse obtenue, on maintient cette poudre en présence d'un assez gros excès d'eau à l'ébullition pendant une dizaine d'heures en renouvellant de temps en temps l'eau qui s'évapore. Dans ces conditions, l'oxyde UO^3 anhydre qui s'était formé dans la calcination passe à l'état d'oxyde monohydraté cristallisé UO^3,H^2O et l'azotate non décomposé en-tre en solution. On prive facilement par lavage et décanta-tion l'oxyde monohydraté du nitrate qui pourrait le souil-ler.

(21 bis) - Lebeau - C.R. - t. 154 (1912) p. 1612

La composition de ce sel a été établie en soumettant à l'ana-lyse des échantillons provenant de préparations différentes et n'ayant subi d'autre traitement que cette dessication sur l'acide sulfurique dont nous venons de parler.

Son analyse a été faite par combustion, ce qui nous a donné le Carbone et l'hydrogène; l'uranium a été dosé à l'é-tat de U^3O^8 par calcination directe à l'air, voici les résul-tats de nos dosages:

	I°/	2°/	3°/	Calculé pour $(HCO^2)^2UO^2,H^2O$
C%	6,08	6,20	6,I6	6,34
H%	I,09	I,07	I,09	I,07
U^3O^8%	74,38	74,37	74,35	74,28

Le produit obtenu à la température ordinaire et séché dans un dessicateur à acide sulfurique correspond à la formu-le du formiate neutre d'uranyle à une molécule d'eau:
$(HCO^2)^2UO^2,H^2O$

PROPRIETES.-Ce monohydrate se présente en beaux cristaux jaunes octaédriques, réagissant fortement sur la lumière polarisée. Sa solubilité dans l'eau à +I5° correspond pour I00cc de so-lution à 7gr20. Une telle solution additionnée d'acide formi-que abandonne à 0° le même monohydrate; sa solution saturée ne se conserve pas, le formiate se dissocie au bout de quel-ques heures en acide formique libre et en un sel basique qui sera étudié plus loin. Il est peu soluble dans l'acide formi-que concentré qui le précipite de ses solutions aqueuses en très beaux cristaux. Ces cristaux sont constitués par le mê-

-me hydrate et non pas un sel acide ainsi que le montre le pourcentage en U^3O^8 qu'ils donnent

		I°/	2°/	Calculé pour $(HCO^2)^2UO^2,H^2O$
Prise d'essai	=	0,7004	0,5260	
U^3O^8 trouvé	=	0,5I93	0,3903	
U^3O^8%	=	74,I4	74,20	74,28

Dans l'alcool méthylique, sa solubilité à +I8° est de 4gr90 pour I00cc de solution, il est à peine soluble dans l'alcool éthylique à 90°, insoluble dans l'éther anhydre et aqueux, le sulfure de carbone, l'acétone, la benzine, le tétrachlorure de carbone, l'éther de pétrole.

ETUDE DE LA DESHYDRATATION.- Nous avons ensuite étudié la déshy-dratation de ce sel. Le séjour prolongé dans un dessicateur à acide sulfurique n'a pas d'action, après 48 heures le poids est rigoureusement constant. Il en est de même dans le vide en présence d'acide sulfurique ou même d'anhydridide phosphorique.

Si l'on tente la déshydratation en faisant intervenir une élévation de température, on voit qu'un séjour même très prolon-gé à l'étuve ne produit aucune variation de poids à I00°-II0°, à condition toutefois que le sel soit préalablement séché sur l' acide sulfurique. C'est ce que nous montre le tableau suivant:

	(I) Echantillon contenant I,75% d'eau d'interposition	(2) Echantillon sec	(3) Echantillon sec
Poids initial	= I,2II3	6,I760	I,5070
Après 2 heures	= I,I850	6,I730	I,5055
Après 3 heures	= I,I463	6,I730	I,5055
Après 6 heures	= I,I329	6,I730	I,5055
Après I0 heures	= I,I325	6,I736	I,5062
Après I6 heures	= I,I325	6,I730	I,5057
Après I9 heures	= I,I323	6,I730	I,5057
Après 28 heures	= I,I32I	6,I728	I,5057
Perte totale de poids	= 0,0792	0,0032	0,00I3
Perte %	= 6,53	sensiblement nulle -	sensiblement nulle

Les échantillons 2 et 3 sont parfaitement stables à I00°; par contre, avec un sel humide comme c'est le cas de l'échantillon 1, il y a une altération qui entraine une décomposition partielle du corps; ainsi dans cette expérience nous voyons que la perte de poids s'est élevée à 6,53% et qu'elle s'est produite presque entièrement dans les trois premières heures. En retranchent de 6,53% la quantité d'eau contenue primitivement dans le sel, c'est-à-dire I,75%, la perte de poids devient sensiblement 4,78%. De plus, le produit provenant de cette opération a donné une teneur en uranium qui exprimée en U^3O^8 est de 78,I9%

Si on rapproche ces nombres de ceux qui correspondraient au formiate anhydre soit pour I00:H^2O=4,75 & U^3O^8=77,98%, on serait tenté de conclure à une simple déshydratation. Il n'en est rien, car le composé ainsi obtenu a perdu la propriété d'être complètement soluble dans l'eau

A I50 - I60°, la perte de poids atteint après deux heures 4,80% (une partie du sel prélevé à ce moment est entièrement soluble dans l'eau), puis elle augmente dans la suite, excessivement lentement, entrainant alors la décomposition du sel par perte d'acide formique. Un coup d'oeil sur les chiffres ci-dessous nous montre la marche de cette déshydratation et de cette décomposition ultérieure:

	1°/	2°/
Poids initial	= 6,I730	I,5057
Après 2 heures	= 5,8770	I,4334
Après 7 heures	= 5,8755	
Après I0 heures	= 5,8725	
Après I4 heures	= 5,8705	Perte de poids = 0,0723 soit 4,80%
Après I8 heures	= 5,8690	
Après 25 heures	= 5,8690	

Perte de poids après 2 heures = 0,2960 soit 4,80%
Perte totale de poids = 0,3080 soit 4,98%

Par calcination directe à l'air en creuset ouvert ou fer-mé, il donne toujours l'oxyde U^3O^8, contrairement à ce que MM. Oeschner de Coninck et Raynaud(22) ont observé dans la calci-nation de leur formiate anhydre qui leur fournit en creuset fermé l'oxyde UO^2, et en creuset ouvert ce même oxyde souillé d'oxyde uranique. Cet oxyde à l'aspect cristallin, noir et parait être une pseudo-morphose du formiate primitif. Nous a-vons réduit un échantillon de cet oxyde dans l'hydrogène à II00° jusqu'à poids constant et voici les résultats que nous avons trouvé:

Poids initial d'oxyde	Poids de UO^2 trouvé	Poids de UO^2 calculé pr 0,7035 d'U^3O^8
0,7035	0,6772	0,6762

Ceci nous montre nettement que l'oxyde obtenu par calci-nation directe du formiate à l'air est bien l'oxyde U^3O^8 et

---

(22) Si ces auteurs admettaient au contraire avec nous qu'il se forme U^3O^8 dans la calcination de leur formiate et s'ils compa-raient alors le pourcentage d'oxyde trouvé par eux dans ce sel (75,08% & 74,45) à celui d'oxyde U^3O^8 fourni théoriquement par le formiate monohydraté (74,28%) ils concluraient avec nous qu'ils ont analysé non pas le formiate anhydre mais un formiate mo-nohydraté ayant subi une décomposition semblable à celle que nous avons signalée plus haut pendant le séjour de 2 heures à I00° qu'ils lui ont fait subir dans le but de le déshydrater.

non l'oxyde UO^2

D'autre part, après calcination du formiate à l'air, nous avons repris l'oxyde obtenu par l'acide azotique, puis après concentration au bain-marie, nous l'avons calciné de nouveau et nous avons comparé les chiffres d'oxyde obtenus dans les 2 cas:

Prise d'essai	Calcination directe	Redissolution dans AzO^3H & 2è calcination
0,6I27	oxyde = 0,455I	U^3O^8 = 0,4550
0,706I	oxyde = 0,5237	U^3O^8 = 0,5235

Nous voyons encore que l'oxyde obtenu après calcination est bien constitué par de l'oxyde U^3O^8

ACTION DE LA CHALEUR ET DE LA LUMIERE SUR LES SOLUTIONS DE FORMIATE D'URANYLE. - Une solution aqueuse saturée de formiate, abandonnée à elle-même laisse ~~précipiter~~ déposer au bout de quelques heures un abondant précipité blanc jaunâtre cristallisé en prismes tronqués aux angles réagissant fortement sur la lumière polarisée. Ce précipité recueilli, lavé, essoré, et séché sur l'acide sulfurique est un formiate basique répondant à la formule: $(HCO^2)^2UO^2,H^2O;UO^3 2H^2O$, ainsi que l'établissent les deux analyses suivantes:

	I°/	2°/	Calculé pour $(HCO^2)^2UO^2,H^2O,UO^3,2H^2O$
C%	3,23	3,38	3,42
H%	I,I7	I,I9	I,I4
U^3O^8%	80,I5	80,05	80,2I

C'est ce même composé qui se produit lorsqu'on soumet à l'ébullition pendant quelques minutes une solution concentrée de formiate comme le prouvent les combustions ci-dessous:

	I°/	2°/	Calculé pour $(HCO^2)^2UO^2,H^2O,UO^3,2H^2O$
C%	3,I7	3,25	3,42
H%	I,22	I,2I	I,I4
U^3O^8%	80,0I	80,00	80,2I

Ce sel maintenu pendant une heure au plus au sein de la solution en ébullition donne finalement de l'acide uranique UO^3,H^2O, comme l'établissent les résultats qui suivent:

	I°/	2°/	Calculé pour UO^3H^2O
Prise d'essai	= 0,5504	I,5690	
Après calcination U^3O^8	= 0,5053	I,4450	
soit U^3O^8%	= 9I,80	92,09	92,34

Ce fait est en parfait accord avec les conditions de stabilité des hydrates uraniques établies par M. Lebeau(23) et en contradiction avec les affirmations de MM. Oeschner de Coninck et Raynaud qui dans cette opération prétendent avoir obtenu l'hydrate ~~à $2H^2O$~~, $UO^3 2H^2O$

Les solutions diluées de formiate d'uranyle ne sont pas stables, même à l'obscurité, ce sel se dissocie là aussi, lentement il est vrai, en acide formique et formiate basique très nettement cristallisé.

Nous avons étudié aussi l'influence de la lumière sur les solutions aqueuses de ce sel; c'est dans ce but que nous avons exposé à son action: I°) une solution aqueuse de formiate d'uranyle à 2%; 2°) une solution aqueuse de formiate à 2% en présence d'un petit excès d'éther.

---

(23) Lebeau - C.R. t.154, (1912) p.1808

Ces deux solutions ont été versées dans deux flacons bou-chés mais incomplètement remplis et abandonnés pendant trois mois à la lumière du jour. Très rapidement, il se produit une altération mise en évidence par l'apparition d'un hydrate vio-let uranoso-uranique analogue à celui qui se produit pour les solutions aqueuses d'oxalate uranique et aussi pour celles d'acétate uranique, la liqueur surnageante étant verdâtre et a-cide au tournesol. Dans ce cas cependant, la transformation n'est pas aussi complète, car par suite de l'instabilité des solutions aqueuses ~~aqueuses~~ de formiate d'uranyle, un dépôt abondant de sel basique se forme et ce dernier n'est plus a-lors que très lentement transformé, Le précipité jaune sale a été recueilli, lavé et essoré; par exposition à l'air il est devenu couleur jaune pâle et versé dans l'eau bouillante, il s'y dissout partiellement. Nous avons dans ce produit dosé l'uranium par calcination à l'air:

	I°/	2°/	Calculé pour $(HCO^2)^2UO^2,H^2O,UO^3,2H^2O$
Prise d'essai	= I,5450	0,3963	
Après calcination	= I;2480	0,3I93	
soit U^3O^8%	= 80,77	80,56	80,2I

Nous voyons donc que le produit analysé contient presque uniquement du formiate basique, mélangé d'une très petite quan-tité d'oxyde dihydraté provenant de l'oxydation à l'air de l'hydrate uranoso uranique

En présence d'ether, l'action est identique, mais peut-

être moins rapide, le produit qui se dépose est constitué com-me précédemment par du formiate basique blanc jaunâtre mélan-gé d'une faible portion d'hydrate violet uranoso-uranique

Dans une troisième expérience, nous avons soumis à l'action de la lumière solaire, une solution aqueuse à 5% de for-miate, placée dans un tube à essai de 18cm de haut sur 2cm de large, mais en la soustrayant complètement à l'action de l'air et en recueillant les produits gazeux provenant de la réaction. Dans ces conditions, on observe d'abord rapidement un précipi-té blanc jaunâtre de formiate basique, et la liqueur verdit; dans la 2e journée celle-ci devient franchement verte en mê-me temps que l'on voit apparaitre quelques bulles gazeuses, puis dans les jours suivants, la réaction gazeuse se continue lentement sans qu'on remarque aucune modification dans l'aspect de la liqueur, enfin au bout d'une quinzaine de jours, il se forme un précipité vert de formiate uraneux en même temps que la liqueur se décolore. Pendant ce temps, il continue à se dé-gager lentement d'ailleurs, une petite quantité de gaz. Au bout d'un mois, le précipité n'est constitué que d'un mélange de formiate basique uranique et de formiate uraneux. Les gaz analysés ~~possèdent la composition suivante~~: sont constitués par un mélange d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone.

Ceci nous montre nettement que l'air joue une action importante dans les premières expériences que nous avons faites; en effet il nous masque complètement la formation du sel uraneux qui se transforme au fur et à mesure en acide formique d'une part et en oxyde violet hydraté uranoso-uranique d'autre part

MM. Oeschner de Coninck et Raynaud ont dit avoir obtenu un oxyde uraneux en exposant à la lumière une petite quantité de leur formiate anhydre, en présence d'un excès d'alcool méthylique pur. Le résultat de leur observation nous a surpris et nous nous sommes permis de recommencer, dans des conditions semblables aux leurs, la même expérience

Pendant quatre mois, nous avons maintenu à l'action de la lumière du formiate d'uranyle en présence d'alcool méthylique. Nous avons remarqué que d'abord le formiate se dissout puis cette solution laisse précipiter un composé violet foncé qui s'est maintenu avec cette couleur pendant toute la durée de l'expérience. L'alcool méthylique surnageant est nettement acide.

Ce précipité violet est, non un oxyde uraneux, mais un hydrate violet d'oxyde uranoso-uranique. En effet, celui-ci ayant été recueilli, lavé et essoré, une partie en a été laissée à l'air, la couleur violette primitive est passée au jaune pâle en même temps que le produit s'est transformé en dihydrate uranique $UO^3,2H^2O$, ainsi que le montre les deux analyses ci-dessous:

		1°/	2°/	Calculé pour $UO^3,2H^2O$
Prise d'essai	=	0,3802	0,4542	
U^3O^8 trouvé	=	0,3305	0,3953	
U^3O^8%	=	86,92	87,02	87,18

Une autre partie a été versée dans l'eau à l'ébullition et maintenue ainsi pendant une dizaine d'heures, elle nous a donné finalement un produit blanc jaunâtre que l'analyse nous a permis de considérer comme étant de l'acide uranique UO^3,H^2O

		1°/	2°/	Calculé pour UO^3,H^2O
Prise d'essai	=	0,2522	0,3254	
U^3O^8 trouvé	=			
U^3O^8%	=	92,04	92,12	92,34

Ces dosages nous montrent nettement que même dans l'al-cool méthylique l'oxyde formé sous l'action de la lumière so-laire est encore un hydrate violet d'oxyde uranoso-uranique semblable à ceux signalés par Ebelmen et Aloy

FORMIATE ANHYDRE. - Ainsi que nous l'avons déjà dit plus haut, un formia-te d'uranyle anhydre a été signalé, par MM. Oeschner de Co-ninck et Raynaud auquel il avait été fourni par une grande mai-son industrielle. Ces auteurs ont donné son analyse, mais n'ont pas indiqué son mode de préparation. Nous regrettons vive-ment ce fait, car nous aurions pu alors comparer les proprié-tés de ce sel anhydre à celles de celui que nous avons obtenu.

PREPARATION. - Il suffit de maintenir pendant 2 heures à 150° le sel précédent préalablement séché sur l'acide sulfurique

Le sel ainsi obtenu est blanc jaunâtre, il est entière-ment soluble dans l'eau. Nous avons dosé par combustion le

C et l'H et par calcination à l'air déterminé son pourcenta-
-ge en U^3O^8

	I°/	2°/	Calculé pour $(HCO^2)^2UO^2$
C%	6,42	6,48	6,65
H%	0,62	0,6I	0,55
U^3O^8%	78,08	78,02	77,98

Ce sel reprend son eau d'hydratation à l'air à la température ordinaire

FORMIATE BASIQUE. - Il se forme par dissociation d'une solution saturée de formiate neutre soit à froid soit à chaud

Le produit obtenu est blanc jaunâtre, parfaitement cristal-lisé et il répond à la formule que nous avons établi plus haut: $(HCO^2)^2UO^2,H^2O,UO^3,2H^2O$. Il est légèrement soluble dans l'eau, à chaud il est facilement hydrolysé et se transforme en acide uranique UO^3,H^2O par perte d'acide formique

Ce sel ne perd sensiblement rien de son poids à I00°, mais à I50° il abandonne rapidement (2heures) 2,62% de son poids, puis il continue à perdre de l'eau et de l'acide formique ex-cessivement lentement dans la suite. Cette perte de 2,62% cor-respond à celle d'une molécule d'eau qui représente théorique-ment 2,56% du poids initial. Ainsi à I50° nous avons un com-posé répondant à la formule: $(HCO^2)^2UO^2,H^2O,UO^3,H^2O$

En résumé, le produit obtenu par cristallisation d'une solution d'acide uranique dans l'acide formique dilué est cons-titué par du formiate neutre d'uranyle à une molécule d'eau: $(HCO^2)^2UO^2,H^2O$. Ce sel préalablement séché sous l'acide sulfu-

-rique est stable à I00°; il abandonne son eau d'hydratation à I50° pour donner le sel anhydre après 2 heures de séjour à cette température. Il est dissocié facilement par l'eau avec formation d'un sel basique de formule: $(HCO^2)^2UO^2,H^2O,UO^3,2H^2O$ Enfin ses solutions abandonnées à la lumière sont très insta-bles, et laissent précipiter d'abord le sel basique, puis de l'oxyde violet uranoso-uranique.

ACETATE D'URANYLE.

C'est surement le sel organique d'uranyle le mieux connu. Il a donné lieu à de nombreuses publications tant au point de vue chimique que physico-chimique

Tous les auteurs l'ont préparé par calcination de l'azotate d'uranyle vers 300°, dissolution de la masse rouge obtenue dans l'acide acétique et concentration de la solution jusqu'à cristallisation. L'azotate d'uranyle non décomposé reste dans les eaux-mères.

Péligot(I) Wertheim(3) Zehenter(9) ont obtenu ainsi par cristallisation à la température ordinaire l'hydrate à $2H^2O$ du sel neutre.

Acétate à $2H^2O$; - Cet hydrate cristallise en prismes rhomboïdaux obliques dont les angles ont été déterminés par Schabus(24) et par Groth(25)

D'après Wertheim, cet hydrate ne perd complètement son eau qu'en se décomposant vers 275°. Zehenter au contraire obtient le sel anhydre en maintenant à II0° pendant 2 heures l'hydrate à $2H^2O$, vers 275° il ne reste plus que UO^3 presque pur

---

(24) Schabus - Best.der Kryst.Ges.Wien.(I855) p.46
(25) Groth - Chem.Kryst.Leipzig - I9I0.III.p.72

Oeschner de Coninck a déterminé les produits qu'il donne par distillation sèche, il a caractérisé la présence de CO^2, d'acétone, d'eau, d'acide acétique et le résidu est constitué d'oxyde uraneux noir UO^2 pyrophorique qui se transforme à l'air en oxyde noir U^2O5. Pour Zehenter le résidu de la calcination à l'air est constitué par l'oxyde noir U^2O^5

Zehenter détermine sa solubilité dans l'eau et la fixe à 7,694 pour IOO parties d'eau à la température de I5°, il étudie aussi l'action de l'eau sur ses solutions à froid et à chaud, à la lumière et à l'obscurité. A l'obscurité, les solutions d'acétate d'uranyle sont stables; à la lumière solaire au contraire, elles se décomposent avec production de gaz et d'un corps violet brun d'oxyde uranoso-uranique qui par lavage à l'eau froide se transforme en un composé jaune de formule UO^3H^2O

A la lumière diffuse il se sépare d'une solution concentrée d'acétate des cristaux microscopiques d'un acétate basique répondant à la formule: $UO^2(C^2H^3O^2)^2,UO^2(OH)^2 3I/2H^2O$ facilement hydrolysable par l'eau chaude et perdant ses 3 I/2 molécules d'eau à I50°

Par évaporation au bain-marie, les solutions à plus de IO% d'acétate, sont hydrolysées rapidement et laissent déposer un précipité jaune soufre presque insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther et constitué presque entièrement par un autre acétate basique de formule $UO^2(C^2H^3O^2)^2,2UO^2(OH)^2$. On obtient aussi ce même produit en soumettant pendant 6 heures à I40° en tube scel-

-lé, des solutions concentrées d'acétate d'uranyle. Riban(26) dans les mêmes conditions en opérant avec des solutions diluées a obtenu de l'hydroxyde d'uranyle UO^3,H^2O

Aloy(27) en exposant à la lumière solaire une solution d'acétate en présence d'une petite quantité d'éther a obtenu un précipité violet d'oxyde uranoso-uranique qui décanté et traité par l'eau à l'ébullition pendant un temps assez long se transforme en acide uranique $UO^2(OH)^2$

A côté de ces recherches purement chimiques, un certain nombre d'auteurs ont étudiés d'une façon plus spéciale, l'action de la lumière solaire sur les solutions de ce sel

C'est ainsi que Bach(28) affirmait tout d'abord la stabilité des solutions d'acétate d'uranyle à la lumière solaire, mais par contre il remarquait que la présence de CO^2 déterminait dans ces mêmes solutions une réduction rapide, Au contraire Euler(29) prétend que même en l'absence de CO^2, les solutions de ce sel sont décomposées par action de la lumière seule. Enfin Bach(30) reprend complètement la question et après avoir confirmé l'opinion d'Euler détermine les conditions les plus favorables à cette action; celle-ci est d'autant plus intense

---

(26) Riban - C.R. 93, p.1140 (1881).
(27) Aloy - B.Soc.Chim.(3) t.XXV - p.344(1901)
(28) Bach - Mon.scient.(4) VII - p.669
(29) Euler - B.Deustch.G.37 p.3411
(30) Bach - Ber.deutsch.Ch.Ges.39, p.1672

et d'autant plus rapide que les solutions sont plus concentrées. Il remarque en outre que, dans les mêmes conditions d'éclaira- -ge et de concentration, les temps observés entre le début de l' expérience et l'apparition d'un trouble sensible de la solution, sont pour des tubes de même diamètre d'autant plus courts que la hauteur du liquide dans ces tubes est plus élevée

Bacon(31) étudia l'action catalytique de l'acétate d'ura- -nyle sur la décomposition de l'acide oxalique à la lumière so- -laire, il l'attribue non à la radioactivité du sel mais plutôt à sa fluorescence. L'acétate d'uranyle peut décomposer ainsi jusqu'à 15 fois son poids de $(CO^2H)^2$

Les spectres d'absorption des solutions de ce sel ont été étudié à plusieurs reprises par Jones et Strong(32)

Acétate à $3H^2O$; - Cet hydrate a été obtenu en laissant cristalliser une solution d'acétate d'uranyle à une température inférieure à 10°. Seul Wertheim(3) l'a signalé jusqu'ici. Son système de cristallisation a été étudié par Groth et Schabus. Il se présente sous forme d'octaèdres quadratiques D'après Wertheim, il perd une molécule d'eau à 100° et le reste de son eau en se décomposant vers 275°.

Acétate anhydre; - Ce composé a été obtenu par Zehenter en maintenant l'hydrate à $2H^2O$ à 110° pendant 2 heures

---

(31) Bacon- The Philippine journal of science, 2, 129
(32) Jones et Strong - Phys.Z.X.p.499 - Am.Ch.J.XLIII.p.97

Vanino (33) l'obtient cristallisé en chauffant un mélan-
-ge de nitrate d'urane cristallisé et d'anhydride acétique en excès, additionné d'un peu d'acide chlorhydrique ou d'acide a-
-cétique. Le sel ainsi préparé est formé de beaux cristaux jaunes

Nous venons de voir dans cet exposé bref que l'acétate d'uranyle est assez bien connu, mais nous avons tenu à faire par notre procédé de l'acétate parfaitement pur et reprendre ensuite sur certains points l'étude de ce composé

ACETATES NEUTRES HYDRATES. - Nous avons isolé 2 hydrates de ce sel: le Ier à $2H^2O$; le 2e à $3H^2O$

ACETATE A $2H^2O$. - Pour le préparer, nous délayons dans 600cc à 700cc d'eau I00gr d'acide uranique UO^3H^2O et nous portons au bain-marie Lorsque la température atteint 80° environ, nous ajoutons ~~alors~~ 50cc d'acide acétique; après dissolution complète de l'oxyde et concentration jusqu'à 200 ou 300cc, nous laissons cristalli-
-ser à la température du laboratoire

ANALYSE. - Nous avons obtenu ainsi un sel jaune verdâtre nettement cristallisé, après essorage convenable à l'air, nous l'avons maintenu jusqu'à poids constant dans un dessicateur à acide sul-
-furique pour le sécher complètement tout en notant sa perte de poids. Au bout de 24 heures, il a perdu toute son eau d'inter-
-position qui d'ailleurs existe en très faible proportion pour

(33) Vanino - Chem.Zg XXXV,p.I005

un produit bien essoré (0,25 à 0,50%). Nous avons alors fait l'analyse du sel; par combustion nous avons dosé le C et l'H et après calcination à l'air nous avons pesé l'uranium à l'é-tat d'U^3O^8

	I^e combustion	2^{e}combustion	Calculé pour $(CH^3CO^2)^2UO^2,2H^2O$
C%	II,08	II,I6	II,30
H%	2,44	2,46	2,37
U^3O^8%	66,I6	66,I2	66,22

Le sel que nous avons ainsi obtenu répond à la formule de l'hydrate à 2 molécules d'eau: $(CH^3CO^2)^2UO^2,2H^2O$

PROPRIETES. - Ce sel est jaune verdâtre fluorescent nettement cristallisé en prismes rhomboïdaux, identique à celui isolé par les divers auteurs. Il est assez soluble, dans l'eau, nous avons trouvé un chiffre voisin de celui signalé par Zehenter; (7gr73 pour I00gr de solution à la température de I7°) un peu moins soluble dans l'alcool méthylique (environ 5%), dans l'alcool éthylique (I à 2%), peu soluble dans l'acétone (I% environ). Il est complètement insoluble dans l'éther, dans le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine. Il est légèrement soluble dans l' acide acétique cristallisable, aussi lorsqu'on ajoute à une solution aqueuse saturée d'acétate d'uranyle, un grand excès de cet acide, il se dépose lentement en de très jolis cristaux que nous avons essoré rapidement et dans lesquelles nous avons dosé immédiatement l'uranium par calcination,le C & l'H par combustion,

nous avons trouvé les résultats suivants:

	I°/	2°/	Calculé pour $(CH^3CO^2)^2UO^2$
C%	II,36		II,30
H%	2,47		2,37
U^3O^8%	66,06	66,I0	66,22

Nous voyons par là qu'en milieu acétique très concentré [redacted], le sel qui cristallise est encore l'hydrate à $2H^2O$ et non pas le sel acide Dans la préparation, si l'on veut obtenir de jolis cristaux, on a donc intérêt à opérer en milieu fortement acétique

ETUDE DE LA DESHYDRATATION. - Nous avons cherché à le déshydrater d'abord en le soumettant à l'action du vide sulfurique, puis à l'action de la chaleur. Dans le vide sulfurique, il perd à la longue une partie de son poids d'eau, mais excessivement lente- -ment ainsi qu'il est facile de s'en rendre compte en jetant les yeux sur le tableau suivant

Poids initial	= I,5056	I,8054	
Après 24 heures	= I;5050	I,8050	
Après 3 jours	= I,5032	I,8040	
Après 6 jours	= I,50I3	I,80I5	
Après I mois	= I,4927 (0,85%)	I,7920	(0,74%)

Soit perte de poids % = 0,80% après un mois de séjour dans le vide sulfurique

A I00° au contraire la perte de poids se fait très ra- -pidement et en 2 heures à cette température, l'hydrate à $2H^2O$ est complètement privé d'eau; cependant si on l'y maintient très longtemps il se décompose très lentement dans la suite

Poids initial	= 4,0870	Poids initial = 2,5240
Après 2 heures	= 3,7360	2,3095
Après 7 heures	= 3,7320	2,3085
Après I0 heures	= 3,7270	2,3062
Après I6 heures	= 3,72I0	2,3020
Après 26 Heures	= 3,7I30	2,2990

Après 2 heures de séjour à cette température, on constate que la perte de poids dans les 2 expériences sont les mêmes:
Perte de poids 0,3510 = 8,51% - Perte de poids 0,2145 = 8,50%
La perte de poids correspondante à la quantité d'eau contenue dans l'hydrate est de 8,48%. D'autre part, le sel obtenu ainsi est entièrement soluble dans l'eau, de plus nous y avons dosé l'uranium par calcination à l'air:

	1°/	2°/	U^3O^8 calculé pour $(CH^3CO^2)^2UO^2$
Poids du poids du produit	= 0,5442	0,7580	
U^3O^8 trouvé	= 0,3934	0,5488	
U^3O^8%	= 72,30	72,40	72,37

Un séjour plus prolongé à cette température ou à une température plus élevée entraine la décomposition du sel par perte d'acide acétique et il devient incomplètement soluble dans l'eau. Enfin au rouge il donne par calcination à l'air un oxyde noir verdâtre constitué par l'oxyde de U^3O^8

ACTION DE LA CHALEUR & DE LA LUMIERE SUR LES SOLUTIONS DE CE SEL

Les solutions de ce sel dans l'eau ont retenu nôtre attention et nous avons repris à ce sujet le travail de Zehenter. D'abord les solutions concentrées et à plus forte raison les diluées sont stables à l'obscurité.

A la lumière diffuse et à la lumière solaire il en est tout autrement. Nous avons maintenu à la lumière du laboratoire pendant 2 mois une solution concentrée d'acétate d'uranyle, nous avons observé au bout de quelques jours l'apparition d'un faible précipité qui a été en augmentant jusqu'au jour où nous l'avons recueilli.

Ce prépipité essoré, séché convenablement à l'air, à été mis dans un dessicateur à acide sulfurique jusqu'à poids constant (la perte de poids a d'ailleurs été très faible 0,35%). Nous l'avons soumis ensuite à l'analyse, nous avons trouvé:

	I°/	2°/	Calculé pour $(CH^3CO^2)^2,UO^2,2H^2O,UO^3,2H^2O$
C%	6,22	6,32	6,42
H%	I,94	I,93	I,87
U^3O^8%	75,22	75,37	75,4I

Le produit qui précipite dans les conditions indiquées plus haut est donc un sel basique auquel nous attribuons la formule suivante $(CH^3CO^2)^2UO^2,2H^2O,UO^3,2H^2O$. Zehenter a représenté ainsi le même composé: $(CH^3CO^2)^2UO^2,UO^2(OH)^2,3^I/_2H^2O$

A la lumière solaire, l'action reductrice est plus profonde. Nous avons exposé à son action plusieurs solutions concentrées et cela dans diverses conditions: I°) en présence d'un petit excès d'éther; 2°) en l'absence d'éther, mais en contact avec l'air; 3°) à l'abri complet de l'action de l'air avec une solution privée d'air dissout

La réduction la plus rapide et la plus complète se fait en présence d'éther, dans le 2e cas elle est assez lente à se produire, mais dans le 3e elle est très retardée.

Dans tous ces cas, il se forme un précipité violet d'oxyde uranoso-uranique, mais la réaction n'est jamais complète. Nous avons étudié plus spécialement l'action de la lumière solaire sur les solutions concentrées d'acétate d'uranyle à l'air et en son absence. En présence d'air, elles laissent précipiter

assez rapidement un produit violet qui, lavé à l'eau à la tem- -pérature ordinaire, devient jaune au bout de 2 ou 3 jours et est constitué non pas par le monohydrate uranique UO^3,H^2O, com- -me le dit Zehenter, mais par le dihydraté. Les dosages d'ura- -nium faits sur ces produits nous ont donné les résultats sui- -vants:

	1°/	2°/	Calculé pour $HO^3,2H^2O$
Prise d'essai	0,2532	0,3454	
U^3O^8 trouvé	0,2201	0,2999	
U^3O^8%	86,92	87,10	87,18

En l'absence d'air, la décomposition est très retardée la solution se trouble rapidement, mais ne laisse déposer de l'oxyde violet que lentement. D'autre part, la réaction gazeu- -se ne commence pas immédiatement et ne se fait que d'une fa- -çon très lente. Nous avons recueilli ces gaz et ~~ils possèdent la composition suivante:~~ ils sont constitués par un mélange d'anhydride carbonique et de méthane ainsi que le montre la combustion faite sur le gaz traité par les divers réactifs (potasse, pyrogallol, chlorure cuivreux chlorhydrique)

		Calculé pour CH^4
Volume du gaz	= 0^cc^,96	
Contraction	= 1,86	1,92
Volume du CO^2	= 0,96	0,98

A chaud, les solutions aqueuses concentrées s'hydroly- -sent rapidement. Ainsi au bain-marie, d'après Zehenter, des solutions de concentration supérieure à 10/100 abandonnent un précipité jaune soufre presque insoluble dans l'eau, presque entièrement constitué par un acétate basique de formule: $(C^2H^3O^2)^2UO^2,2UO^2(OH)^2$

Nous avons répété cette opération. Des solutions de con- -centration de 12% en acétate ont été mises au bain-marie et y

ont été maintenues pendant des temps de plus en plus longs

Dans une première expérience, nous l'avons laissée pendant une dizaine de minutes à la température du bain-marie (85°-90°), il s'est formé un précipité assez abondant, qui essoré, séché dans l'air sec a été analysé par calcination directe à l'air, nous avons trouvé:

		1°/	2°/	Calculé pour $(CH^3CO^2)^2UO^2,2H^2O,UO^3,2H^2O$
Prise d'essai	=	0,5286	0,4650	
U^3O^8 trouvé	=	0;4000	0,3518	
U^3O^8%	=	75,67	75,65	75,41

Ce précipité est peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, et est formé presque intégralement par le sel basique précédemment étudié: $(CH^3CO^2)^2UO^2,2H^2O,UO^3,2H^2O$

Dans une deuxième expérience, nous l'avons maintenue pendant trois quarts d'heure environ à cette même température, le précipité formé soumis aux mêmes manipulations que le précedent nous a donné comme teneur en uranium

		1°/	2°/
Prise d'essai	=	0,7460	0,5250
U^3O^8 trouvé	=	0,6024	0,4237
U^3O^8%	=	80,75	80,70

Le sel basique primitif s'est hydrolysé pour donner un composé plus basique, nous avons cherché à séparer une partie insoluble, au moyen de l'eau comme solvant, mais le produit s'est dissous presque intégralement pour laisser un résidu en très faible quantité constitué par de l'$UO^3,2H^2O$. Ceci nous montrent qu'il devait y avoir un acétate plus basique soluble dans une solution aqueuse du premier

Nous avons alors, dans une troisième expérience, pousser la concentration jusqu'à dessication, puis nous avons lavé à l'eau froide le résidu pour le priver de produit soluble, ce qui a été assez rapide, car dans ce cas nous avons constaté presqu'aussitôt l'existence d'un composé à peine soluble dans l'eau. Nous l'avons alors essoré, séché dans l'air sec et analysé par combustion et calcination à l'air:

	I°/	2°/	Calculé pour $(CH^3CO^2)^2UO^2,2(UO^2(OH)^2)$
C%	4,76		4,8I
H%	I,05		I,00
U^3O^8%	84,39	84,34	84,56

Le sel basique obtenu en poussant la concentration très loin est bien celui qui a été décrit par Zehenter et qui a pour formule: $(CH^3CO^2)^2UO^2,2(UO^3H^2O)$, mais il ne se sépare pas d'emblée par hydrolyse d'une solution concentrée d'acétate d'uranyle, il résulte ainsi que nous venons de le prouver d'une décomposition par l'eau d'un sel moins basique de composition:
~~$(CH^3CO^2)^2UO^2,UO^3 2H^2O$~~ $(CH^3CO^2)^2UO^2, 2H^2O; UO^3, 2H^2O$.

A l'ébullition, les solutions d'acétate d'uranyle, laissent déposer un produit jaune qui représente le stade ultime de la décomposition par l'eau, il est entièrement constitué par l'hydrate uranique UO^3,H^2O

ACETATE A $3H^2O$. - Une solution concentrée à chaud d'acétate d'uranyle a été mise à cristalliser à une température inférieure à 0°. Le produit provenant de la cristallisation a été essoré séché convenablement à une température très basse environ 4 à 5° et

placé d'une part dans un dessicateur à acide sulfurique, d'autre part dans un vase taré à la température du laboratoire qui était d'environ 20°. Nous avons alors déterminé sa perte de poids par simple pesée

Dessicateur à SO^4H^2		Laboratoire		Perte de poids théorique pour passer du trihydrate au dihydrate.
Poids initial	= 2,1766	Poids initial	= 1,2096	
après 24 heures	= 2,0839	après 2 jours	= 1,1878	
après 48 heures	= 2,0835	après 5 jours	= 1,1624	
Perte de poids	= 0,0931	après 10 jours	= 1,1576	
Soit %	= 4,28%	Perte de poids	= 0,0520	4,06%
		Soit %	= 4,30%	

A une température assez basse, il existe donc un sel plus hydraté déjà signalé par Wertheim, qui répond à celle d'un hydrate neutre à $3H^2O$. Cet hydrate perd une molécule d'eau dès la température ordinaire pour donner le sel à $2H^2O$, à plus haute température, il se conduit d'une façon identique au sel précédemment étudié.

ACETATE ANHYDRE. Obtenu par deshydration du sel à $2H^2O$ à I00° pendant 2 heures (voir plus haut). Ce sel ~~se~~ reprend ~~par l'~~ son eau par exposition à l'air à la température ordinaire

ACETATES BASIQUES.

I°/ $(CH^3CO^2)^2UO^2,2H^2O,UO^3,2H^2O$. - Nous avons vu plus haut dans quelle condition il prend naissance c'est par ce procédé que nous l'avons obtenu. C'est aussi ce sel basique qui se forme dans le début de l'hydrolyse des solutions concentrées d'acétate d'uranyle à la température du bain-marie. Ce sel basique est stable dans le vide sulfurique. Maintenu 2 heures à I50° il de-

-vient anhydre. A plus haute température il se décompose lentement par perte d'acide acétique. Il est nettement cristallisé en petits cristaux réagissant fortement sur la lumière polarisée. Il est très peu soluble dans l'eau sans dissociation à froid, il s'hydrolyse rapidement à la température de l'ébullition avec formation d'acide acétique d'une part et d'acide uranique UO^3,H^2O d'autre part. Il est insoluble dans l'alcool

2°/ <u>$(CH^3CO^2)^2UO^2,2(UO^3,H^2O)$</u>. - Provient de l'action de l'eau à la température du bain-marie sur des solutions concentrées d'acétate d'uranyle ainsi que nous l'avons vérifié plus haut

Ce sel est jaune foncé à peine soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

De cette étude sur l'acétate il résulte que I°) notre procédé de préparation nous permet d'obtenir l'acétate à $2H^2O$, donnant, ainsi que l'a déjà dit Zehenter, l'acétate anhydre après un séjour de 2 heures à I00°; 2°) que l'hydrate à $3H^2O$ indiqué par Wertheim se produit dans les conditions données par l'auteur; 3°) que dans l'action de la lumière diffuse sur les solutions d'acétate d'uranyle il se forme le composé suivant: $(CH^3CO^2)^2UO^2,UO^2(OH)^2,3H^2O$ auquel Zehenter avait attribué la formule $(CH^3CO^2)^2UO^2,UO^2(OH)^2,3\,^I/_2\ H^2O$; 4°) que la lumière solaire ~~formait~~ fournit un oxyde uranoso-uranique se transformant lentement à l'air en dihydrate uranique contrairement à l'opinion de Zehenter qui considérait ce produit comme un monohydrate; 5°) que dans la concentration à seccité au bain marie d'une solution aqueuse d'acétate de concentration supérieure à IO/IOO il se produit bien le sel basique $(CH^3CO^2)^2UO^2,2(UO^2(OH)^2)$ indiqué par Zehenter.

PROPIONATE D'URANYLE.

Ce sel n'a pas encore été préparé et à part C.Dittrich qui a signalé son existence en solution, aucun autre chimiste ne l'a étudié jusqu'ici

PROPIONATE D'URANYLE HYDRATE. - Nous n'avons pu isolé que le dihydrate de ce sel.

Propionate à $2H^2O$

PREPARATION. Dans une capsule de porcelaine chauffée au bain-ma-rie, nous plaçons 50gr d'oxyde UO^3,H^2O pur délayé dans 400cc d'eau distillée, lorsque la masse atteint la température de 80° nous ajoutons alors 50cc d'acide propionique pur. Par agitation, la solution de l'oxyde ne tarde pas à être complète et après filtration, la solution est concentrée jusqu'à I50cc environ et abandonnée alors à la cristallisation

Nous avons ainsi obtenu un sel jaune pâle, qui a été essoré et séché convenablement à l'air à la température ordinaire. Pour être en présence d'un composé nettement défini, nous avons placé une petite quantité de ce produit dans un dessicateur en présence de propionate anhydre dont nous donnerons plus loin le mode de préparation et nous l'y avons maintenu jusqu'à poids constant(34)

---

(34) Guye et Tsakalotos - Journal de Chimie Physique, an.I909 p.2I5 - Sur la détermination rigoureuse de l'eau de cristallisation d'un sel.

Nous avons alors déterminé la composition du sel ainsi obtenu; la teneur en C et H nous a été donnée par combustion, celle en U^3O^8 par calcination directe à l'air, nous avons trouvé:

	I°/	2°/	Calculé pour $(C^2H^5.CO^2)^2UO^2,2H^2O$
C%	I5,85	I5,76	I5,9I
H%	3,I2	3,I4	3,09
U^3O^8%	62,I8	62,08	62,I8

Le sel obtenu à la température ordinaire est donc cristallisé avec 2 molécules d'eau et répond à la formule suivante: $(C^2H^5.CO^2)^2UO^2,2H^2O$

Le produit que nous avons préparé a été repris par l'eau distillée et une solution concentrée à froid à été mise au bain-marie jusqu'à commencement de cristallisation. Ce composé, convenablement séché est de couleur jaune plus foncé, nous l'avons analysé comme précédemment et voici les chiffres obtenus:

	I°/	2°/	Calculé pour $(C^2H^5.CO^2)^2UO^2,2H^2O$
C%	I5,67	I5,77	I5,9I
H%	3,08	3,I0	3,09
U^3O^8%	62,33	62,24	62,I3

Ceci montre que le propionate recristallisé d'une solution concentrée par évaporation lente au bain-marie est encore le même sel neutre à 2 molécules d'eau; ceci le différencie nettement du formiate et de l'acétate d'uranyle qui dans les mêmes conditions, laissent déposer tous deux un sel basique

PROPRIETES - Le propionate d'uranyle dihydraté est parfaitement cristallisé, en tables prismatiques réagissant fortement sur la lumière polarisée. Il est assez soluble dans l'eau (I00cc de solution saturée à I9° en contiennent 8gr48)

Par cristallisation d'une solution à 0° il se forme encore le même hydrate, mais il parait exister à température plus basse un sel plus hydraté que nous n'avons pu isoler.

Sa solubilité est très grande dans l'alcool méthylique elle s'élève à 42gr33 pour 100cc de solution, il est peu so-luble dans l'alcool éthylique, dans l'acétone, et moins enco-re dans l'éther anhydre. Il est complètement insoluble dans le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, l'éther de pé-trole, la benzine, le sulfure de carbone

L'action de l'éther mérite une mention particulière; en effet bien que faiblement soluble dans l'ether anhydre, il donne avec lui une combinaison peu stable à l'air à la tempé-rature ordinaire. Si l'on ajoute à une telle solution éthèrée une trace d'eau (ce qu'on réalise facilement en ajoutant de l'éther aqueux), il se dépose un précipité qui, séparé immédia-tement, est entièrement soluble dans l'eau, mais qui, laissé quelques heures au contact de l'éther surnageant, se dissocie et devient alors complètement insoluble

L'acide propionique dissout faiblement le propionate dihydraté et abandonne par cristallisation le sel anhydre ain-si que nous l'établirons plus loin.

ETUDE DE LA DESHYDRATATION. - Nous avons alors étudié la déshydratation de ce sel à froid dans l'air sec et dans le vide sec, puis à chaud à l'étuve aux températures de 100° et 150°

Dans un dessicateur à acide sulfurique, la deshydrata-tion est très lente, mais continue jusqu'à perte totale de

toute l'eau de cristallisation. Dans les premiers jours, la perte de poids est très minime pour ainsi dire négligeable, puis elle s'accuse nettement et se fait d'une façon lente avec perte de poids assez constante, les dernières traces d'eau s'éliminant difficilement. Pour s'en rendre compte, il suffit de consulter le tableau ci-dessous:

	I°/	2°/	
Poids initial =	I,I620	2,3I80	
Après 24 heures =	I,I6I0	2,3I62	
Après 4 jours =	I,I586	2,3I34	
Après 7 jours =	I,I50I	2,3069	Perte en eau pour IOO de l'hydrate à $2H^2O$ pour passer au sel anhydre
Après 9 jours =	I,I406	2,2866	
Après I4 jours =	I,II82	2,2442	
Après I7 jours =	I,I062	2,2I84	
Après 20 jours =	I,0936	2,I958	
Après 35 jours =	I,0758	2,I602	7,95%
Après 60 jours =	I,0709	2,I406	
Après 95 jours =	I,0690	2,I34I	
Après II0 jours =	I,0692	2,I339	
Perte totale de poids =	0,0928	0,I84I	
soit =	7,98	7,94%	

Ce procédé très lent déshydrate complètement le sel précédent en donnant un produit jaune très pâle. Sous l'anhydride phosphorique, elle est aussi très lente et conduit au même résultat

Dans le vide sulfurique ou phosphorique, on obtient aussi une déshydratation complète mais beaucoup plus rapide ainsi que le montrent les chiffres suivants:

	I°/	2°/	
Poids initial =	4,8790	2,7375	
Après 24 heures =	4,7650	2,6695	Perte en eau pour IOO de l'hydrate à $2H^2O$ pour passer au sel anhydre
Après 3 jours =	4,5538	2,5590	
Après 6 jours =	4,4922	2,5265	
Après 9 jours =	4,4900	2,52I5	
Après I2 jours =	4,4904	2,52I5	
Perte totale de poids =	0,3890	0,2I60	
soit =	7,97%	7,89%	7,95%

Le séjour dans le vide sec du propionate à $2H^2O$ pendant une dizaine de jours, nous fournit donc le sel anhydre

Nous avons également étudié l'action de la chaleur sur cet hydrate. A 100° la déshydratation est totale après 2 heures et donne par conséquent le sel anhydre qui sous l'influence d'un séjour plus long ne subit plus alors de variation sensible de poids

Par calcination à l'air, il laisse comme résidu un oxyde noir à reflets verdâtres constitué par l'oxyde U^3O^8

ACTION DE LA CHELEUR & DE LA LUMIERE SUR LES SOLUTIONS DE CE SEL. -

Le propionate d'uranyle en solution aqueuse étendue ou concentrée est très stable à la lumière diffuse et à l'obscurité. A la lumière solaire, en présence de l'air ou en son absence, ce sel se comporte de la même façon. Ses solutions aqueuses laissent déposer un précipité violet d'oxyde uranoso-uranique en même temps qu'il y a libération d'acide propionique, l'acide propionique dans la suite subit une décomposition plus profonde avec production de gaz que nous avons recueilli et qui ~~présente la composition suivante~~: sont constitués par un mélange d'anhydride carbonique et d'éthane ainsi que l'établit la combustion effectuée sur le gaz traité comme précédemment ;

		Théorique C^2H^6
Volume du gaz	= 1,01	
Contraction	= 2,42	2,52
Volume du CO^2	= 2,05	2,02

En solution concentrée, l'action réductrice peut être totale, ce qui ne se produit jamais avec l'acétate. En présence d'un petit excès d'éther, elle s'accélère et est entière même dans les solutions diluées

En solution dans l'alcool méthylique, il se conduit à la lumière solaire d'une façon identique au formiate, ici encore il y a formation d'un dépôt violet d'oxyde uranoso-uranique transformable par action de l'air en dihydrate uranique $UO^3,2H^2O$ et par action de l'eau à l'ébullition en monohydrate UO^3H^2O

Nous avons vu que dans les solutions aqueuses de propionate chaudes, le sel est assez stable pour se déposer à l'état primitif; mais si l'on maintient longtemps au bain-marie des solutions de ce sel en renouvelant de temps en temps l'eau qui s'évapore, le sel s'hydrolyse peu à peu et il se dépose un produit blanc jaunâtre. Ce précipité lavé à froid pour le priver de matière soluble, essoré et séché dans l'air sec a été soumis à l'analyse. Nous avons répété plusieurs fois cette expérience et nous avons trouvé dans les différents cas les chiffres suivants:

	1°/	2°/	3°/	Calculé pour $UO^3,2H^2O$	Calculé pour UO^3,H^2O
Prise d'essai	0,2240	0,7500	0,4670		
U^3O^8 trouvé	0,1953	0,6300	0,4150		
U^3O^8% = soit	87,18	88	88,87	87,18	92,34

Le produit qui se dépose est donc constitué par du $UO^3,2H^2O$ soit par un mélange de dihydrate et de monohydrate, dans lequel le monohydrate est en faible quantité; celui ci provenant de la décomposition du dihydrate à la température à laquelle on opère, existe en plus forte proportion quand le séjour au bain-marie a été plus long.

Si on fait cette expérience à la température de l'ébullition, le produit final est constitué par du monohydrate UO^3,H^2O ainsi qu'en font foi nos dosages:

	1°/	2°/	Calculé pour UO^3,H^2O
Prise d'essai =	0,3955	0,2703	
U^3O^8 trouvé =	0,3645	0,2486	
U^3O^8% =	92,16	91,97	92,34

PROPIONATE ANHYDRE. - PREPARATION. 1°/ On l'obtient parfaitement cristallisé en déshydratant le dihydrate par dissolution à chaud dans l'acide propionique anhydre. Le sel ainsi préparé, séché en lieu frais et sec, présente la composition suivante:

	1°/	2°/	Calculé pour $(C^2H^5CO^2)^2UO^2$
C%	17,34	17,24	17,28
H%	2,47	2,44	2,40
U^3O^8%	66,97	67,28	67,50

Cette méthode constitue plutôt un mode de formation par suite de la faible solubilité du sel dans l'acide

2°/ Pour le préparer, le mieux est de déshydrater le même dihydrate en maintenant celui-ci soit dans le vide sec pendant une dizaine de jours soit à 100° pendant 2 heures

PROPRIETES. - Il se conserve bien à l'air. Il est stable à 100° mais déjà à 150° il commence à se décomposer très lentement par perte d'acide

Il se dissout à chaud dans l'acide propionique pur qui l'abandonne par refroidissement sans fixation d'acide, même dans un milieu parfaitement anhydre

Il a les mêmes solvants que le propionate hydraté, exception faite toute fois pour l'éther anhydre. Agité avec ce liquide il forme avec lui une combinaison peu stable sans s'y dissoudre si nous y ajoutons une trace d'eau, nous remarquons d'abord une dissolution rapide suivie aussitôt d'une précipitation d'un

produit blanc jaunâtre entièrement soluble dans l'eau. C'est déjà une observation de ce genre que nous avons faite à propos du propionate hydraté

En résumé, nous avons réussi à préparer pour la première fois le propionate dihydraté et le sel anhydre correspondant. Contrairement à ce que nous avons remarqué pour le formiáte et l'acétate, c'est un sel résistant assez bien à l'hydrolyse

BUTYRATE D'URANYLE NORMAL.

Le butyrate d'uranyle n'a pas encore été signalé, on connait seulement un butyrate double d'uranyle et de potasse: $UO^2(C^4H^7O^2)^2,K(C^4H^7O^2)$ préparé par Rimbach(I6)

BUTYRATE D'URANYLE HYDRATE.

BUTYRATE DIHYDRATE. - PREPARATION. Ce composé se prépare en délayant à la température du bain-marie 20gr de UO^3H^2O dans I00cc d'eau distillée, et en ajoutant ensuite 20cc d'acide butyrique pur. Après dissolution totale on filtre, on concentre de manière à réduire le volume à 50cc environ et on abandonne à la cristallisation à la température ordinaire.

Nous avons ainsi obtenu après séchage convenable à l'air un sel jaune, très nettement cristallisé en prismes. Pour établir sa formule de constitution, nous avons maintenu, jusqu'à poids constant deux échantillons différents de ce sel dans un dessicateur en présence d'un excès de sel anhydre suivant la technique de Guye et Tsakalotos(34). Nous les avons alors soumis à l'analyse en suivant les mêmes procédés (dosage du C et de l'H par combustion, de l'U à l'état de U^3O^8 par calcination à l'air) nous avons trouvé:

	Ie combustion	2e combustion	Calculé pour $(C^3H^7CO^2)^2UO^2,2H^2O$
C%	I9,70	I9,77	I9,97
H%	3,79	3,80	3,74
U^3O^8%	58,5I	58,43	58,5I

Le sel cristallisant à la température ordinaire répond donc à la formule suivante $(C^3H^7CO^2)^2UO^2,2H^2O$

PROPRIETES. - Le dihydrate se présente sous formes de beaux cristaux jaunes. Il est assez soluble dans l'eau, 100cc de solution saturée à la température de 17° en dissolvent 10gr53. Une solution saturée à chaud, abandonnée en refroidissement à la température de 0° laisse cristalliser un sel plus hydraté probablement à 3 molécules d'eau perdant rapidement une partie de cette eau à la température ordinaire pour fournir le sel dihydraté. Il se dissout dans de très grandes proportions dans l'alcool méthylique, moins dans l'alcool éthylique et encore moins dans l'acétone. Dans le chloroforme sa solubilité est très faible, enfin elle est nulle dans le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone ~~et~~, la benzine et l'éther de pétrole. L'acide butyrique pur le dissout facilement à froid, beaucoup à chaud et donne alors un sel acide que nous étudierons plus loin.

Les solutions aqueuses concentrées de butyrate agitées avec de l'éther, cèdent à ce dissolvant une partie de leur butyrate et il s'établit un coefficient de partage.

L'éther anhydre le dissout assez abondamment (environ une partie dans 10 parties d'éther) et forme avec lui une combinaison assez stable, parfaitement cristallisée, dans laquelle une molécule de butyrate dihydraté fixe sensiblement une demie molécule d'éther. L'éther aqueux le dissout aussi mais cette solution se trouble instantanément et abandonne alors un précipité blanc jaunâtre, qui, séparé immédiatement est entiè-

-rement soluble dans l'eau. Si au contraire le précipité pré--cédemment obtenu, est maintenu quelques heures au contact de l'éther, il devient alors complètement insoluble dans l'eau. Nous avons recueilli ce résidu et les analyses ci-dessous mon--trent qu'il est constitué par du dihydrate uranique

	I°/	2°/	Calculé pour $UO^3 2H^2O$
Prise d'essai	0,3550	0,2I50	
U^3O^8 trouvé	0,3080	0,I868	
U^3O^8%	86,76	86,89	87,I8

Si l'on ajoute goute à goute à une solution de ce sel dans l'éther anhydre une quantité d'eau inférieure à celle que peut dissoudre l'éther, dans ces conditions, le sel semble s'emparer de l'eau et vient se fixer sur les parois du flacon en même temps qu'il y a dissociation rapide du sel en acide d'une part et oxyde dihydraté d'autre part ~~nous avons~~ :

	I°/	2°/	Calculé pour $UO^3 2H^2O$
Prise d'essai	0,3694	0,2570	
U^3O^8 trouvé	0,3199	0,2233	
U^3O^8%	86,60	86,90	87,I8

ETUDE DE LA DESHYDRATATION. Nous avons ensuite étudié la façon de se comporter de ce sel vis à vis des déshydratants, d'abord dans l'air sec et dans le vide sec, puis à l'étuve à I00° et I50°

Dans un dessicateur à acide sulfurique, il suffit de 48 heures pour le transformer en sel anhydre ainsi qu'il est faci--le d'en juger

Poids initial =	I,4874	2,5976	
Après 24 heures =	I,3759	2,4020	
Après 48 heures =	I,375I	2,40I0	Teneur en H^2O
Après I44 heures=	I,3752	2,40I2	de l'hydrate à
Perte de poids =	0,II23	0,I966	$2H^2O$
Soit pour I00 =	7,55	7,56	7,49

Dans le vide sulfurique, la perte de poids est la même Elle est totale en 24 heures.

A I00° le butyrate à $2H^2O$ fond dans son eau de cristal--lisation, qu'il perd ensuite complètement sans décomposition appréciable ainsi que permet d'en juger le tableau ci-dessous qui nous montre comparativement que dans les mêmes espaces de temps l'action de cette température sur le sel anhydre formé dans cette opération et sur un sel anhydre préalablement obte--nu est absolument semblable .

		Sel à $2H^2O$	Sel anhydre
Poids initial	=	I,3605	2,40I2
Après 2 heures	=	I,2570	2,4002
Après 6 heures	=	I,2555	2,399I
Après I2 heures	=	I,2550	2,3972
Après I9 heures	=	I,2538	2,3960
Après 24 heures	=	I,2523	2,3947

Après 2 heures de séjour la perte de poids de l'hydrate est de 0,I035 ce qui donne pour I00 7,60 alors que théorique--ment la perte de poids en H^2O correspondant à la formation du sel anhydre est de 7,49%. Dans la suite on voit nettement qu' il y a une décomposition du sel anhydre obtenu par perte d'a--cide; de plus celui-ci prend une couleur jaune un peu plus foncée

ACTION DE LA CHALEUR & DE LA LUMIÈRE SUR LES SOLUTIONS DE BUTYRATE D'URANYLE. - Les solutions aqueuses ~~de butyrate~~ sont très stables à l'obscu--rité ainsi qu'à la lumière diffuse, mais il n'en est pas de même à la lumière solaire. En présence d'air ou en son absen--ce il y a d'abord scission en acide butyrique et oxyde violet

Nous avons exposé à la lumière solaire dans un tube à essai de 18cm de haut sur 2cm de diamètre, une solution à saturation de butyrate en cherchant à recueillir les produits de la décomposition; elle se trouble très rapidement et laisse déposer dans la première journée un abondant précipité d'oxyde violet, la liqueur restant étant peu colorée. Dans cette première partie de la réaction il n'y a pas formation de gaz en quantité appréciable, ce n'est que le lendemain que la réaction gazeuse commence lentement pour augmenter dans la suite d'une façon continue et assez rapide. Au bout de 2 mois le précipité est toujours violet, lavé à l'eau froide il donne un composé jaune constitué par du dihydrate uranique. Les gaz recueillis ~~présente la composition suivante~~ sont constitués par un mélange d'anhydride carbonique et de divers carbures d'hydrogène saturés.

Les solutions aqueuses diluées ou concentrées de butyrate s'hydrolysent rapidement à chaud avec formation de précipités jaunes. L'hydrolise est d'autant plus rapide que la solution est plus concentrée. Les produits provenant de cette dissociation par l'eau sont d'une part de l'acide butyrique, d'autre part soit de l'oxyde dihydraté d'uranyle, soit un mélange de dihydrate et de monohydrate dans la plupart des cas; tout dépend uniquement de la durée de l'expérience, C'est ainsi que

des solutions à 10% de butyrate chauffées au bain-marie ont donné naissance à des précipités jaunes qui séparés par décantation de la solution mère, lavés à l'alcool pour les priver de sel soluble, séchés convenablement ont fourni après calcination à l'air les teneurs suivantes en U^3O^8

	Après 10' de chauffage	après 1/2 heure	après 1h1/4	Théorique pour $(UO^3,2H^2O)$	Théorique pour UO^3, H^2O
Poids initial	0,1815	0,3620	0,4560		
U^3O^8 trouvé	0,1583	0,3186	0,4136		
U^3O^8%	87,20	88,01	90,71	87,18	92,34

Nous n'avons donc pu caractériser la présence de composé basique intermédiaire dans cette action hydrolysante à chaud

<u>BUTYRATE ANHYDRE</u>. - Pour l'obtenir, on peut avoir recours aux 2 procédés indiqués plus haut:

1°/ Déssécher pendant 48 heures dans le vide le sel dihydraté

2°/ Priver de son eau de cristallisation le sel dihydraté en le maintenant pendant 2 heures à l'étuve à 100°

Ce sel est blanc jaunâtre, stable dans le vide sulfurique et n'est nullement hygroscopique. A 100° il n'est pas sensiblement décomposé; mais à 150° la décomposition par perte d'acide s'accentue quoiqu'étant très lente encore ainsi que permettent de s'en rendre compte les chiffres ci-dessous:

		1°/	2°/
Poids initial	=	1,2523	2,3947
Après 2 heures	=	1,2504	2,3908
Après 6 heures	=	1,2482	2,3862
Après 14 heures	=	1,2453	2,3802
Après 22 heures	=	1,2415	2,3724

Le sel possède alors une couleur jaune rougeâtre. Il a les mêmes propriétés que le sel hydraté, mais il est insoluble dans

l'éther anhydre avec lequel il donne une combinaison peu stable à l'air qui a la température ordinaire retient une molécule et demie d'éther pour une de ~~dihydrate~~ sel anhydre. Avec l'éther aqueux, il se conduit d'une façon identique à celle décrite à propos du propionate anhydre

BUTYRATE ACIDE.- Le butyrate à $2H^2O$ se dissout facilement dans l'acide butyrique pur.en formant un sel acide. Pour obtenir ce dernier composé nous avons mis en solution 5gr de butyrate dans IO à I2cc d'acide butyrique à la température de l'ébullition, puis nous avons abandonné à la cristallisation à basse température Après essorage aussi rapide que possible et dessication complète sur papier filtre à température peu élevée, nous avons déterminé sa formule de constitution à la façon habituelle:

	I°/	2°/	Calculé Pour $(C^3H^7CO^2)^2UO^2C^3H^7CO^2H$
C%	27,25	26,70	27,04
H%	4,23	4,I9	4,I3
U^3O^8%	52,58	52,79	52,80

Le sel acide obtenu répond à la formule: $(C^3H^7CO^2)^2UO^2,C^3H^7CO^2H$. Il est assez stable à la température ordinaire en flacon fermé, mais abandonné à lui-même à l'air pendant une dizaine de jours, il perd de l'acide butyrique en laissant finalement le sel neutre anhydre comme le montrent les 2 dosages d'uranium suivants:

	I°/	2°/	Calculé pour $(C^3H^7CO^2)^2UO^2$
Poids initial =	0,4264	0,3549	
U^3O^8 trouvé =	0,2686	0,2233	
U^3O^8% =	63,00	62,93	63,25

Ce sel est nettement cristallisé, soluble dans les mêmes dissolvants que le butyrate anhydre. Il est insoluble dans l'éther anhydre qui le dissocie en acide butyrique d'une part et buty-

-rate anhydre d'autre part; enfin il se dissout dans l'éther aqueux avec formation d'une solution assez stable.

En résumé, il se forme par cristallisation à la tempé--rature ordinaire d'une solution concentrée à chaud d'oxyde d'uranyle monohydraté dans l'acide butyrique dilué un butyrate neutre dihydraté répondant à la formule: $(C^3H^7CO^2)^2UO^2,2H^2O$

Par dessication dans le vide pendant 48 heures ou à 100° pendant 2 heures il donne naissance au sel anhydre

Le butyrate d'uranyle est soluble dans l'acide butyrique pur avec formation d'un sel acide: $(C^3H^7CO^2)^2UO^2,C^3H^7CO^2H$

Ses solutions aqueuses sont stables à l'obscurité, mais se décomposent rapidement à la lumière solaire; à chaud, elles s'hydrolysent très rapidement en donnant naissance à un préci--pité d'oxyde d'uranyle hydraté sans que nous ayons pu isoler ce composé basique intermédiaire.

ISOBUTYRATE D'URANYLE.

Ce sel n'a pas encore été préparé, nulle part dans notre bi-bliographie nous n'avons trouvé de publications à son sujet

ISOBUTYRATE D'URANYLE HYDRATE. -

ISOBUTYRATE DIHYDRATE.- PREPARATION. - Dans une capsule placée au bain-marie nous pesons 20gr d'oxyde monohydraté UO^3,H^2O, nous dé-layons dans 300cc d'eau, puis lorsque la masse atteint à une température d'environ 80°-90° nous ajoutons alors 20gr d'acide isobutyrique pur. Nous agitons jusqu'à dissolution totale de l'oxyde et le liquide filtré est concentré jusqu'à 200cc envi-ron et abandonné à la cristallisation.

L'isobutyrate se dépose en beaux cristaux jaunes verdâtres

Le produit essoré, séché convenablement à l'air et dé-barrassé de son eau d'interposition par le procédé de Guye et Tsakalotos a été analysé par les moyens habituels:

	I°/	2°/	Calculé pour $\left(\frac{CH^3}{CH^3}>CH-CO^2\right)^2 UO^2, 2H^2O$
C%	I9,64	I9,69	I9,97
H%	3,78	3,82	3,74
U^3O^8%	58,7I	58,62	58,5I

Le sel cristallisant à la température ordinaire est donc constitué par un hydrate à 2 molécules d'eau de formule:
$\left(\frac{CH^3}{CH^3}>CH-CO^2\right)^2 UO^2, 2H^2O$

PROPRIETES. L'isobutyrate dihydraté est moins soluble dans l'eau que le butyrate normal, I00cc de solution aqueuse saturée à 20° contiennent 4gr25 d'isobutyrate à $2H^2O$. Il se dissout dans de grandes proportions dans l'alcool méthylique, moins dans l'

alcool éthylique et encore moins dans l'acétone, toutes ces solubilités étant plus faibles pour l'isobutyrate que pour le butyrate normal;il est insoluble par contre dans le chloroforme, la benzine, le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone, L'acide isobutyrique le dissout facilement et donne avec lui un sel acide que nous étudierons plus loin.

Une solution aqueuse saturée, agitée en présence d'é--ther, cède à ce dissolvant une partie de son isobutyrate. L'isobutyrate à $2H^2O$ est peu soluble dans l'éther anhydre et don--ne avec lui une combinaison éthérée assez stable. Il se dis--sout aussi dans l'éther aqueux, mais dans ce cas, cette dis--solution est suivie presque immédiatement d'une précipitation d'un produit blanc jaunâtre soluble dans l'eau, mais qui main--tenu un certain temps en présence de l'éther surnageant y devient complètement insoluble en donnant finalement l'oxyde $UO^3 2H^2O$. Nous avons déjà observé ce fait dans l'étude du pro--pionate et du butyrate normal

Nous avons cherché à caractériser l'existence d'un hy--drate inférieur, mais ici, tout en opérant dans des conditions identiques à celles que nous avons décrites à propos du buty--rate, nous n'avons pu isoler d'autre hydrate que celui déjà connu.

ETUDE DE LA DESHYDRATATION. - Nous avons cherché à le déshydrater d'abord dans l'air et le vide sec, puis par action de la cha--leur à 100 °

Dans un dessicateur à acide sulfurique on parvient à le priver complètement d'eau. Cette déshydratation est assez lente ainsi que le montre le résultat de nos observations consignées dans le tableau ci-dessous:

		I°/	2°/
Poids initial	=	I,I500	I,6250
Après 24 heures	=	I,I490	I,6220
Après 48 heures	=	I,I382	I,6030
Après 6 jours	=	I,09I0	I,54I0
Après 8 jours	=	I,0780	I,5270
Après I0 jours	=	I,0730	I,5I96
Après I3 jours	=	I,0690	I,5I36
Après I5 jours	=	I,0680	I,5099
Après 25 jours	=	I,0635	I,5030
Après 30 jours	=	I,0635	I,503I
Perte de poids	=	0,0865	0,I2I9
soit %	=	7,52	7,50

Dans le vide sulfurique, la déshydratation est plus rapide et devient complète au bout d'une dizaine de jours, les chiffres suivants nous indiquent dans quelles conditions elle s'opère:

		I°/	2°/
Poids initial	=	I,3964	I,2070
Après 24 heures	=	I,3720	
Après 3 jours	=	I,3I42	
Après 7 jours	=	I,2942	
Après 9 jours	=	I,2923	
Après I2 jours	=	I,2924	I,II64
Perte de poids	=	0,I040	0,0906
soit %	=	7,45	7,5I

La perte en H^2O du sel dihydraté pour passer au sel anhydre est théoriquement de 7,49%, nous obtenons donc ainsi le sel anhydre.

Nous avons étudié comme dans le cas du butyrate, l'action de la chaleur à I00° sur le sel dihydraté comparativement au sel anhydre

		Sel à $2H^2O$	Sel anhydre
Poids initial	=	I,4268	I,2924
Après 2heures	=	I,3I94	I,292I
Après 6 heures	=	I,3I88	I,29I4
Après I5 heures	=	I,3I69	I,2902
Après 30 heures	=	I,3I50	I,2888

La perte de poids du sel à $2H^2O$ après 2 heures de séjour à I00° est de 0,I074, ce qui représente 7,53% de perte. De l'ensemble de ces résultats on peut conclure qu'il est possible d'obtenir le sel anhydre, celui-ci étant stable dans les conditions de l'expérience. De plus le produit que nous avons obtenu est entiè-rement soluble dans l'eau, et le pourcentage d'oxyde U^3O^8 qu'il donne par calcination à l'air, nous permet d'affirmer que nous avons préparé ainsi le sel anhydre

		I°/	2°/	Calculé pour $\left(\frac{CH^3}{CH^3}>CH-CO^2\right)^2UO^2$
Prise d'essai	=	0,2525	0,3275	
U^3O^8 trouvé	=	0,I596	0,2074	
U^3O^8%	=	63,22	63,32	63,25

Par calcination au rouge à l'air, il donne comme résidu un o-xyde noir à reflets verdâtres constitué par l'oxyde U^3O^8

ACTION DE LA LUMIERE & DE LA CHALEUR SUR LES SOLUTIONS D'ISOBUTYRATE. -

Les solutions aqueuses saturées ou diluées sont très stables à l'obscurité et à la lumière diffuse, mais très ins-tables à la lumière solaire. Une solution saturée d'isobuty-rate soit à l'air soit à l'abri de l'air, se scinde d'abord en acide butyrique et oxyde violet uranoso-uranique pendant que la liqueur se décolore complètement. Dans la suite, la décomposition est plus rapide que celle du butyrate normal; en se plaçant dans des conditions identiques, on constate que la production gazeuze apparait dès la première journée pour

augmenter rapidement. Au bout de 2 mois le précipité violet obtenu lavé à l'eau froide fournit un composé jaune constitué par l'oxyde $UO^3,2H^2O$. Les gaz recueillis ~~présentent la composition suivante:~~ sont constitués par un mélange d'anhydride carbonique et de divers carbures d'hydrogène saturés.

Les solutions aqueuses sont facilement hydrolysées à chaud Une solution saturée à froid chauffée au bain-marie se concentre sans altération visible jusqu'à une diminution de volume correspondant à la moitié du volume primitif, puis la dissociation se fait très rapidement avec départ d'acide isobutyrique et formation d'un précipité jaune très bien cristallisé. Ce précipité recueilli, lavé à l'alcool et séché à été analysé:

	1°/	2°/	Calculé pour $UO^3,2H^2O$
Prise d'essai =	0,2427	0,I770	
U^3O^8 trouvé =	0,2I2I	0,I542	
U^3O^8% =	87,39	87,I2	87,I8

Ici par suite de la dissociation rapide du sel nous voyons que le résultat de l'hydrolyse est constitué par de l'oxyde hydraté d'uranyle à l'état de dihydrate presque pur, sans que nous ayons pu caractériser la présence d'un sel basique

ISOBUTYRATE ANHYDRE. - PREPARATION. - On peut avoir recours à 2 procédés:

I°/ Dessication dans le vide de l'hydrate à $2H^2O$ pendant IO jours.

2°/ Déshydratation de l'hydrate à $2H^2O$ à I00° pendant 2 heures L'isobutyrate anhydre est jaune pâle, il est stable dans le vide sulfurique. A I00° il ne se décompose pas sensiblement.

A 150° il ne subit qu'une très faible décomposition par perte d'acide même après un séjour prolongé, comme le montrent les chiffres suivant

	1°/	2°/
Poids initial =	0,7580	1,2888
Après 4 heures =	0,7570	1,2872
Après 10 heures =	0,7562	1,2864

Il n'est pas hygroscopique à l'air. le sel présente les mêmes propriétés que le sel dihydraté. Il ne se différencie que par son insolubilité dans l'éther anhydre avec lequel il fournit une combinaison peu stable à l'air. En présence d'éther aqueux il se conduit comme le butyrate anhydre

ISOBUTYRATE ACIDE. - PREPARATION. - L'acide isobutyrique dissout abondamment le sel neutre pour donner un sel acide. Nous avons dissous à chaud 3gr de sel neutre dans 6 ou 8cc d'acide isobutyrique. Après dissolution complète nous avons abandonné à la cristallisation en un endroit frais. Le produit obtenu a été essoré et privé aussi bien que possible de l'acide qui le souillait à basse température, puis a été analysé par combustion:

	1°/	2°/	Calculé pour $\left({CH^3 \atop CH^3}>CH-CO^2\right)^2UO^2,\ {CH^3 \atop CH^3}>CH-CO^2H$
C%	26,62	26,72	27,04
H%	4,21	4,23	4,13
U^3O^8%	52,67	52,59	52,80

Le produit analysé répond à la formule suivante d'un sel acide

$\left({CH^3 \atop CH^3}>CH-CO^2\right)^2UO^2,\ {CH^3 \atop CH^3}>CH-CO^2H$

Ce sel acide perd assez rapidement son acide isobutyrique à l'air Il se conduit vis à vis de l'éther comme le butyrate acide.

En résumé l'acide isobutyrique dilué dissout le monohydrate uranique pour abandonner par cristallisation d'une solution concentrée à chaud un hydrate à $2H^2O$ perdant assez len-

-tement son eau de cristallisation dans le vide, rapidement à chaud pour former le sel anhydre. Cet hydrate dissout lui-même dans l'acide isobutyrique donne naissance au sel acide: $\left(\begin{smallmatrix}CH^3\\CH^3\end{smallmatrix}>CH-CO^2\right)^2 VO^2, \begin{smallmatrix}CH^3\\CH^3\end{smallmatrix}>CH-CO^2H$ -

Si nous comparons les 2 sels isomères, nous remarquons qu'ils se ressemblent dans toutes leurs propriétés. Cependant, l'eau est fixée plus énergiquement dans la molécule de l'isobu-tyrate que dans celle du butyrate normal, et la solubilité de l'isobutyrate dans les divers dissolvants est beaucoupmoins grande que celle du butyrate

VALERIANATE D'URANYLE.

Nous n'avons trouvé nulle part d'indication bibliographique sur ce composé

<u>VALERIANATE D'URANYLE DIHYDRATE</u>. - Ne disposant que d'une très faible quantité d'acide valérianique normal, nous n'avons pu étudier ce sel aussi complètement que nous l'aurions désiré.

PREPARATION. - Pour le préparer, nous avons mis en présence dans un flacon d'un litre 5gr d'oxyde monohydraté pur et 6 gr d'acide valérianique dans 900cc d'eau distillée. Après une agitation mécanique de quelques jours à la température ordinaire, la solution était totale.

La concentration a été effectuée dans le vide sulfurique Le produit qui se dépose est blanc jaunâtre à faible odeur d'acide valérianique. Ce sel séché convenablement à l'air a été analysé par combustion et calcination directe à l'air

	I°/	2°/	Calculé pour $(C^4H^9CO^2)^2UO^2.2H^2O$
C%	23,55		23,59
H%	4,4I		4,32
U^3O^8%	55,I8	55,09	55,29

Le valérianate normal répond donc à la formule d'un sel neutre dihydraté: $(C^4H^9CO^2)^2.UO^2.2H^2O$

PROPRIETES. - Il est blanc jaunâtre, en petites lamelles cristallines Il est peu soluble dans l'eau; sa solubilité dans les différents dissolvants est du même ordre que celle de l'isovalérianate. Il donne aussi avec l'éther anhydre une solution en formant une combinaison que nous n'avons pas étudiée. L'acide valérianique

le dissout facilement

Dans un dessicateur à acide sulfurique, il abandonne en 24 heures de 7,15 à 7,20 % de son poids, c'est-à-dire ses deux molécules d'eau (la teneur théorique en eau du dihydrate étant de 7,08 %). Le sel anhydre ainsi obtenu est stable dans le vi-de sulfurique

A l'étuve à 100° il perd en 2 heures 7,20 % de son poids en donnant le sel anhydre qui se ne décompose pas sensiblement à cette température.

Ses solutions aqueuses sont facilement hydrolysables à chaud et laissent précipiter un produit jaune constitué par de l'oxyde d'uranyle hydraté.

A la lumière solaire, elles se décomposent facilement en donnant naissance à un oxyde violet uranoso-uranique, qui se dé-pose et à un dégagement gazeux constitué par un mélange d'an-hydride carbonique et de carbures d'hydrogène saturés

VALERIANATE ANHYDRE. - On l'obtient facilement par deshydratation du di-hydrate dans l'air sec pendant 24 heures ou à 100° pendant 2 heures

Il présente les mêmes propriétés que son hydrate; il ne se différencie que par son insolubilité dans l'éther anhydre.

En résumé, nous avons isolé le valérianate normal di-hydraté de formule; $(C^4H^9CO^2)^2UO^2.2H^2O$ se déshydratant faci-lement pour donner le sel anhydre. Cette courte étude nous mon-tre aussi la similitude des propriétés du valérianate et de l'isovalérianate.

ISOVALERIANATE D'URANYLE

L'isovalérianate a été signalé par Berzélius comme un sel gommeux, jaune fort soluble, dans l'eau, l'alcool et l'éther. Depuis cette époque Rimbach(I6) a obtenu par double décomposition le valérianate double d'uranyle et de potassium auquel il a donné la formule: $UO^2(C^5H^9O^2)^2,K(C^5H^9O^2),2H^2O$. A part l'existence de ce composé double la bibliographie est complètement muette sur l'histoire de l'isovalérianate d'uranyle

Dans nos premiers essais, nous avons observé des variations dans la composition des cristaux qui se déposent, lorsque sans précaution spéciale, on fait agir l'acide isovalérianique dilué sur l'hydrate uranique dans une capsule chauffée au bain-marie. Des analyses faites sur des produits différents ont en effet donné à la calcination des proportions d'oxydes suivantes:

	I°/	2°/	3°/	Calculé pour $(C^4H^9CO^2)^2UO^2 2H^2O$	Calculé pour $(C^4H^9CO^2)^2UO^2$
U^3O^8% =	55,77	56,2I	58,93	55,29	59,50

Nous avons pensé que ces divergences étaient dues à la cristallisation d'hydrates différents dans le cours du refroidissement. Pour nous en rendre compte, nous avons précisé nos conditions expérimentales et nous avons tour à tour étudié:

I°/ Les cristaux qui se font lorsqu'on laisse évaporer la solution à la température ordinaire.

2°/ ceux qui se déposent dans le cours de la concentration au bain-marie

C'est ainsi que nous avons constaté que dans le premier cas, il se forme uniquement l'isovalérianate bihydraté alors que dans le second c'est le sel anhydre qui se dépose. Nous avons d'ailleurs été conduit à la même constatation dans un essai d' un autre ordre consistant dans l'examen de l'action exercé par l'éther anhydre sur les premiers produits étudiés et désignés plus haut sous les N°I,2,3. Le premier se dissolvait à peu près complètement dans l'éther, le second laissait un résidu notable et le troisième était presque complètement insoluble En rapprochant ces faits de l'action exercée par l'éther sur les sels précédemment étudiés, nous avons été conduit à sup--poser que le produit soluble devait être le sel dihydraté et l'insoluble le sel anhydre

ISOVALERIANATE HYDRATE.-

ISOVALERIANATE DIHYDRATE. - PREPARATION. - Nous pesons 20gr de monohydra--te uranique UO^3H^2O, nous ajoutons dans une capsule 25cc d'a--cide isovalérianique et nous chauffons légèrement au bec Bunsen. La combinaison de l'acide avec l'oxyde se fait rapi--dement et le tout se prend en masse. Nous divisons grossiè--rement le produit obtenu, nous ajoutons 800cc d'eau distillée et nous continuons l'opération au bain-marie. Le valérianate formé se mouille difficilement par suite de l'excès d'acide valérianique, puis se dissout entièrement au fur et à mesure que la température s'élève. Après dissolution complète et fil--tration de la solution nous concentrons au bain-marie jusqu'à apparition de petites lamelles à la partie supérieure du li-

-quide, ce qui correspond environ dans le cas actuel à un vo-
-lume de 500cc. Nous refroidissons alors rapidement la masse pour que la cristallisation s'effectue à la température ordi-
-naire, de plus nous maintenons le produit de cristallisation en présence de la solution saturée pendant 2 ou 3 jours; dans ces conditions la petite quantité de sel anhydre, qui a pu se former, passe à l'état de sel hydraté, car le sel anhydre n'est pas en équilibre vis à vis de la solution saturée de sel hydraté

II°/ Nous opérons la concentration de la solution primitive dans le vide sulfurique

Nous obtenons ainsi après séchage convenable à l'air un produit blanc jaunâtre, se présentant en lamelles nacrées, gras-
-ses au toucher, Après l'avoir maintenu dans le vide en pré-
-sence de sel anhydre jusqu'à poids constant selon le procé-
-dé de Guye et Tsakalotos, sa composition a été établie par les résultats analytiques suivants:

	Ie procédé	2e procédé	Calculé pour $(C^4H^9CO^2)^2UO^2,2H^2O$
C%	23,37	23,40	23,59
H%	4,39	4,42	4,32
U^3O^8%	55,25	55,2I	55,29

Nous obtenons donc ainsi du sel rigoureusement à $2H^2O$
$\left({CH^3 \atop CH^3}>CH-CH^2-CO^2\right)^2UO^2,2H^2O$.

PROPRIETES. - L'isovalérianate à $2H^2O$ se présente sous forme de lamelles blanc jaunâtres, grasses au toucher, à odeur fai-
-ble d'acide valérianique lorsqu'il est bien sec, se mouil-
-lant difficilement par l'eau et tournoyant rapidement à sa surface avant de se dissoudre. I00cc de solution aqueuse sa-

-turée à la température de I4° en contiennent 3gr72. Il se dis-sout facilement dans l'alcool méthylique, moins dans l'alcool éthylique, et l'alcool amylique, peu dans l'acétone. Il est com-plètement insoluble dans le chloroforme, dans l'éther de pétro-le, la benzine, le sulfure de carbone. L'acide isovalériani-que le dissout abondamment en donnant un sel acide que nous étudierons tout à l'heure.

Comme pour le butyrate dihydraté, l'éther mérite dans ce cas une attention spéciale. L'isovalérianate dihydraté est en effet assez soluble dans l'éther anhydre et donne avec lui une combinaison parfaitement cristallisée dans laquelle une molécule de valérianate fixe une demi molécule d'éther. Nous ne développerons pas ici l'action de l'eau sur une solution éthérée d'isovalérianate dans l'éther anhydre; ce que nous avons dit à ce sujet pour le butyrate à $2H^2O$ s'applique en tout point pour l'isovalérianate

ETUDE DE LA DESHYDRATATION. - Nous avons alors étudié sa déshydratation à froid dans l'air et le vide sec et à chaud à la température de I00 et I50°

Dans un dessicateur à acide sulfurique, celle-ci est com-plète au bout de 4 jours ainsi que le montre le tableau ci-dessous:

		I°/	2°/
Poids initial	=	I,87I0	I,6655
Après 24 heures	=	I,7738	I,5722
Après 2 jours	=	I,7494	I,5586
Après 4 jours	=	I,738I	I,5472
Après 8 jours	=	I,7385	I,5470
Perte de poids	=	0,I329	0,II85
Soit %	=	7,I0	7,II

Ces deux échantillons placés dans le vide sulfurique pendant une dizaine de jours sont restés à poids constant. La perte de poids due au départ de l'eau pour passer du dihydrate au sel anhydre est théoriquement de 7,08%

Nous avons étudié, comme pour les sels précédents, l'action de la chaleur à I00° sur le sel à $2H^2O$ comparativement au sel anhydre, et nous avons réuni ci-dessous les chiffres résumant la marche de la déshydratation et de la décomposition ultérieure

		Sel à $2H^2O$	Sel anhydre
Poids initial	=	I,7560	I,5470
Après 2 heures	=	I,6309	I,5465
Après 5 heures	=	I,6300	I,5460
Après I0 heures	=	I,6295	I,5460
Après I8 heures	=	I,6290	I,5455
Après 30 heures	=	I,6288	I,5450

Perte de poids au bout de 2 heures = 0,I25I soit 7,I2%

Ces résultats nous montrent clairement qu'au bout de 2 heures à cette température le sel à $2H^2O$ donne le sel anhydre. Dans la suite, il se décompose si lentement qu'on peut considérer le sel anhydre comme stable à cette température

ACTION DE LA LUMIERE & DE LA CHALEUR SUR LES SOLUTIONS D'ISOVALERIANATE.

Les solutions aqueuses d'isovalérianate sont très stables à l'obscurité de même qu'à la lumière diffuse, mais elles se décomposent très rapidement à la lumière solaire. Comme pour les autres sels, elles se scindent d'abord en acide isovalérianique et oxyde violet, puis il se produit une décomposition plus complète de l'acide valérianique avec formation gazeuse C'est ainsi que nous avons exposé à son action une solution

saturée à froid en la soustrayant complètement à l'action de l'air, nous avons constaté très rapidement le trouble de la solution, puis la précipitation abondante d'oxyde violet dans la première journée d'exposition; la réaction gazeuse est nul--le dans cette première phase de la décomposition.

Les jours suivants nous voyons apparaitre quelques bul--les gazeuses, pendant que la décomposition s'accentue pour aboutir à une décoloration totale du liquide. Dans la suite, la réaction gazeuse augmente lentement. L'oxyde violet ainsi obtenu lavé à l'eau froide se transforme au bout de quelques jours en oxyde uranique dihydraté $UO^3,2H^2O$. ~~Les gaz recueillis présentent la composition suivante~~ l'analyse des gaz recueillis nous a montré qu'ils étaient formés par un mélange d'anhydride carbonique et de divers carbures d'hydrogène saturés.

Les solutions aqueuses sont facilement hydrolysées à chaud à la température du bain-marie ou à l'ébullition; elles laissent déposer rapidement un précipité jaune en même temps qu'elles perdent de l'acide valérianique

Nous avons maintenu au bain-marie pendant une demi-heure une solution saturée à froid d'isovalérianate; au bout de quelques minutes elle abandonne un précipité jaune qui va-en augmentant au fur et à mesure. Celui-ci, privé par décan--tation de la liqueur surnageante, puis lavé à l'alcool, et séché convenablement à été analysé:

	I°/	2°/	Calculé pour $UO^3,2H^2O$
Prise d'essai =	0,27I2	0,3234	
U^3O^8 trouvé =	0,2362	0,28I6	
U^3O^8% =	87,09	87,06	87,I8

En opérant à l'ébullition, la solution se trouble presque aussitôt et le précipité se forme rapidement. Nous avons recueilli celui-ci IO minutes après le début de l'expérience; après l'avoir lavé complètement et séché nous y avons dosé l'uranium

	I°/	2°/
Prise d'essai =	0,2I90	0,2460
U^3O^8 trouvé =	0,I920	0,2I60
U^3O^8% =	87,67	87,80

Le produit final de l'hydrolyse est ici encore l'oxyde d'uranyle dihydraté plus ou moins mélangé de monohydrate suivant la durée de l'expérience et la température à laquelle elle s'effectue.

Nous avons cherché l'existence d'un sel plus hydraté, en opérant comme nous l'avons déjà dit; de l'ensemble de nos recherches il nous semble évident que cet hydrate existe mais nous n'avons pu l'isoler à l'état de pureté.

ISOVALERIANATE ANHYDRE. - PREPARATION I°/A partir d'une solution aqueuse d'isovalérianate d'uranyle additionnée d'un petit excès d'acide valérianique ou ce qui revient au même à partir d'une solution obtenue comme précédemment. Il suffit de pousser la concentration au bain-marie. Dans ces conditions, il se forme à l'intérieur de la solution des lamelles nacrées blanc jaunâtre dont la quantité augmente au fur et à mesure que la solution se concentre. Si l'on interrompt alors celle-ci vers IOO ou I5Occ, et qu'on sépare le produit obtenu par décantation et

essorage, on obtient d'une part un sel blanc jaunâtre que nous allons analyser; d'autre part une solution qui abandonnée à la cristallisation nous donnera l'isovalérianate à $2H^2O$.
Le composé ainsi préparé a été séché convenablement et soumis à l'analyse

	I°/	2°/	Calculé pour $(C^4H^9CO^2)^2UO^2$
C%	25,09	25,22	25,39
H%	3,9I	3,89	3,8I
U^3O^8%	59,39	59,37	59,50

Nous avons donc obtenu l'isovalérianate anhydre

Il est absolument nécessaire d'opérer la concentration à la température du bain-marie, car à celle de l'ébullition, on obtient un produit jaune qui est constitué par de l'isovalérianate anhydre souillé d'une petite quantité d'oxyde, comme le montre le pourcentage d'oxyde U^3O^8 fourni par ce produit

	I°/	2°/	Calculé pour $(C^4H^9CO^2)^2UO^2$
Prise d'essai =	0,2998	0,5380	
U^3O^8 trouvé =	0,I797	0,3270	
U^3O^8% =	59,93	60,78	59,50

2°/ A partir du sel à $2H^2O$. Par deshydratation soit dans l'air ou le vide sec pendant 3 jours soit à l'étuve à I00° pendant 2 heures.

Le sel anhydre ressemble exactement à son hydrate. Il est stable à I00°, à I50° il ne se décompose par perte d'acide que très lentement en devenant plus jaune. Il n'est pas hygroscopique. Il a les mêmes dissolvants que son hydrate, sauf toutefois l'éther dans lequel il est insoluble et avec lequel il donne une combinaison d'ailleurs peu stable qui retient à la température ordinaire une molécule et demie d'éther pour une

de sel anhydre. Il se conduit vis à vis de l'éther anhydre et aqueux d'une façon identique au butyrate anhydre.

ISOVALERIANATE ACIDE. - PREPARATION. - Nous avons dissous à chaud 5gr d'isovalérianate à $2H^2O$ dans I2cc environ d'acide isovalérianique pur et nous avons abandonné à la cristallisation. Le produit essoré et séparé aussi complètement que possible de l'acide valérianique en excès a été analysé aussitôt. Toutes ces opérations ont été faites alors que la température de l'atmosphère ne dépassait pas I0°, c'est là une condition importante, car si la température s'élève, ce sel perd facilement une partie de son acide.

Nous l'avons analysé par combustion nous avons trouvé les chiffres suivants:

	Ierechantillon		2e échantillon		Calculé pour $(C^4H^9.CO^2)^2UO^2, C^4H^9.CO^2H$
C%	30,52		30,87		3I,33
H%	4,83		4,93		4,87
U^3O^8%	49,89	49,97	49,I2	48,77	48,94

Le sel acide obtenu répond donc à la formule $(C^4H^9CO^2)^2UO^2, C^4H^9CO^2H$. Il perd rapidement à l'air son acide pour donner finalement de l'isovalérianate anhydre. Il est rapidement dissocié par l'eau, ses dissolvants sont les mêmes que ceux du sel anhydre. L'action de l'éther donne lieu à des observations semblables à celles que nous avons signalées à propos du butyrate acide.

En résumé, une solution d'acide uranique dans l'acide isovalérianique dilué donne I°/ par concentration à froid le sel dihydraté 2°/ par concentration à chaud le sel anhydre. Le valérianate à $2H^2O$ se transforme d'ailleurs facilement en

sel anhydre par perte de $2H^2O$ dans le vide ou à 100°. Ces 2 produits sont solubles dans l'acide isovalérianique pur pour abandonner par cristallisation le sel acide : $(C^4H^9CO^2)^2UO^2$, $C^4H^9CO^2H$. Il présente donc des propriétés comparables à celles du butyrate et de l'isobutyrate d'uranyle

BENZOATE D'URANYLE

Ce sel a été préparé en solution par C.Dittrich, mais n'a jamais été isolé.

D'une part l'acide benzoïque étant d'une faible solubilité dans l'eau à la température ordinaire, d'autre part, le benzoate d'uranyle y étant lui-même peu soluble, nous avons été conduit pour la préparation de ce composé à l'étude de plusieurs milieux (aqueux, alcoolique)

PREPARATION EN MILIEU AQUEUX. - La préparation en milieu aqueux par action d'un excès d'acide benzoïque sur le monohydrate d'uranyle permet d'obtenir suivant que l'on est en solution diluée ou concentrée soit le benzoate neutre d'uranyle anhydre soit le benzoate acide. Voici d'ailleurs comment nous opérons:

D'une part, Dans une capsule de porcelaine chauffée au bain-marie, nous délayons 10gr de monohydrate uranique UO^3,H^2O dans 1000cc d'eau distillée. D'autre part, dans 2000cc d'eau nous dissolvons 30gr d'acide benzoïque pur. Lorsque la température de l'eau s'élève à 80° environ dans les deux récipients, nous versons rapidement la solution acide dans la capsule contenant l'oxyde tout en agitant continuellement. La dissolution se fait petit à petit et ne tarde pas à être complète. La concentration est effectuée au bain-marie jusqu'à 800cc environ. Pendant cette opération le benzoate cristallise et se dépose exempt d'acide benzoïque.

A ce moment, nous décantons la liqueur restante et nous l'aban--donnons à la cristallisation

Le benzoate qui s'est formé pendant la concentration de la liqueur, a été essoré, séché convenablement à l'air et pla--cé jusqu'à poids constant dans un dessicateur à acide sulfuri--que. La solution abandonnée à la cristallisation, laisse dépo--ser la plus grande partie du benzoate ainsi que l'acide ben--zoïque en excès. Le mélange essoré et séché à l'air à été pri--vé à froid de son acide benzoïque au moyen d'un lavage à la benzine pure et anhydre qui est sans aucune action sur le ben--zoate (la quantité de benzine à employer est d'environ I5 fois le poids d'acide en excès). Le résidu de cette opération a été recueilli, séché à l'air, puis maintenu comme le précédent pen--dant 24 heures dans l'air sec.

Nous avons obtenu ainsi deux produits que nous avons analysé par combustion et par calcination directe à l'air:

	I°/	2°/	Calculé pour $(C^6H^5CO^2)^2UO^2$
C%	32,52	32,67	32,78
H%	2,03	I,99	I,95
U^3O^8%	54,67	54,62	54,86

La préparation précédente nous donne donc le benzoate d'uranyle anhydre de formule: $(C^6H^5.CO^2)^2UO^2$

Si dans l'opération précédente, nous poussons plus loin la concentration, nous voyons, lorsque le volume de la solution est d'environ 400 ou 500cc apparaitre des croutelles cristalli--nes à la surface du liquide. Jusque là, il ne s'est déposé que du benzoate anhydre. Le liquide décanté à ce moment étant ré-

-duit à 200cc laisse déposer à son tour un produit qui essoré, séché convenablement et lavé à la benzine anhydre est constitué par du benzoate acide.

C'est encore le même sel acide mais mélangé d'un gros excès d'acide benzoïque libre qui cristallise par refroidissement du liquide surnageant.

Les analyses suivantes établissent sa composition:

	I°/	2°/	Calculé pour $(C^6H^5.CO^2)^2UO^2,C^6H^5.CO^2H$
C%	39,29	39,48	39,72
H%	2,60	2,6I	2,52
U^3O^8%	44,30	44,22	44,3I

Le benzoate anhydre en milieu aqueux saturé en acide benzoïque cristallise donc avec une molécule d'acide benzoïque pour donner le sel acide de formule: $(C^6H^5.CO^2)^2UO^2,C^6H^5.CO^2H$

PREPARATION EN MILIEU ALCOOLIQUE. - Le procédé de préparation que nous venons de donner exige des récipients très grands et donne une faible quantité de produit. On remédie à cet inconvénient en employant l'alcool comme dissolvant. En effet, ce dernier dissout facilement l'acide benzoïque et le benzoate d'uranyle y est aussi très soluble ~~aussi~~. I0gr d'oxyde uranique sont délayés dans 60cc d'alcool à 90° auxquels on ajoute 60cc d'une solution alcoolique contenant I5gr d'acide benzoïque.

On évapore au bain-marie jusqu'à 40cc et on abandonne au refroidissement. Le dépot cristallin qui se forme, traité comme précédemment, présente la composition suivante:

	1°/	2°/	Calculé pour $(C^6H^5.CO^2)^2UO^2,C^2H^5OH$
C%	33,98	34,09	34,37
H%	2,89	2,92	2,86
U^3O^8%	50,08	50,12	50,34

En milieu alcoolique concentré, le benzoate cristallise donc avec une molécule d'alcool et donne le composé: $(C^6H^5.CO^2)^2UO^2,C^2H^5OH$

Il est toutefois préférable d'opérer en milieu alcoolique dilué, car dans ces conditions, la solubilité du sel étant moins grande, quoique suffisante, celui-ci se dépose plus facilement et les cristaux sont mieux formés. On pourra donc délayér au bain-marie le monohydrate d'uranyle dans l'eau dans la proportion de 10gr pour 70cc d'eau, puis ajouter l'acide benzoïque dissous dans l'alcool à 90° (15gr pour 120cc). La solution que l'on obtient est évaporée jusqu'à 90cc environ et abandonnée au refroidissement. Le produit qui se dépose, isolé comme précedemment, présente la même composition que le sel provenant de la préparation en milieu alcoolique concentré:

	1°/	2°/	Calculé pour $(C^6H^5.CO^2)^2UO^2,C^2H^5OH$
C%	34,07		34,37
H%	2,93		2,86
U^3O^8%	50,18	50,16	50,34

Même en milieu alcoolique très dilué (10° à l'alcoomètre) c'est encore ce même composé qui se forme

BENZOATE CRISTALLISANT A UNE MOLECULE D'ALCOOL. $(C^6H^5CO^2)^2UO^2,C^2H^5.OH$. -

PROPRIETES. - Ce composé est blanc jaunâtre, cristallisé. Il est légèrement soluble dans l'eau et sa solution saturée s'y maintient stable pendant quelques heures, pour laisser précipiter ensuite, du benzoate anhydre et donner alors une solution saturée de benzoate. Sa solubilité dans l'alcool à 95° est assez

élevée; 100cc de solution saturée à la température de 18° en contiennent 10gr20; cette solution est très stable à l'obscurité et abandonne par cristallisation lente de très jolis cristaux. Dans le chloroforme sa solubilité est très faible à froid, un peu plus grande à chaud (2 pour 100 environ) et il cristallise de cette solution complètement privé d'alcool. Il est complètement insoluble dans la benzine, dans le sulfure de carbone, l'éther de pétrole.

L'éther anhydre ne le dissout pas, pas plus d'ailleurs que l'éther ordinaire; mais il y a fixation d'une demi molécule d'éther pour une molécule de benzoate alcoolique. Cette combinaison ne perd son éther qu'au bout d'une quinzaine de jours dans le vide sulfurique en même temps qu'une très petite quantité d'alcool. Elle abandonne la totalité de son éther à 100° au bout de 2 heures et donne le sel anhydre.

Le benzoate alcoolique est stable dans l'air sec.

Dans le vide sec, en présence d'acide sulfurique, il perd du poids d'une façon continue mais excessivement lente ainsi que le montre le tableau suivant:

		1°/	2°/
Poids initial	=	1,7304	2,2430
Après 3 jours	=	1,7274	2,2392
Après 5 jours	=	1,7248	2,2370
Après 7 jours	=	1,7242	2,2364
Après 11 jours	=	1,7210	2,2302
Après 20 jours	=	1,7182	2,2252
Après 35 jours	=	1,7162	2,2232
Perte de poids	=	0,0142	0,0198
soit % moins que 1			moins que 1

On constate qu'après un mois de séjour dans le vide sulfurique, la perte de poids n'atteint pas 1% alors que théori-

-quement la teneur en alcool du sel est de 8,23%

Ces mêmes échantillons ont été alors maintenus à l'étuve à I00° et pesés à intervalles de temps déterminés, nous avons alors obtenu les nombres ci-dessous:

	I°/	2°/	Teneur en alcool $(C^6H^5CO^2)^2UO^2,C^2H^5.OH$
Après 2 heures =	I,5880	2,I598	
Après 4 heures =	I,5878	2,I590	
Après I2 heures =	I,5876	2,I585	
Après I6 heures =	I,5878	2,I590	
Perte de poids totale	0,I426	0,I840	
soit%	8,24	8,20	8,23

A I00° le sel est complètement privé d'alcool après 2 heures et il ne se modifie plus à cette température

BENZOATE CRISTALLISANT AVEC 2 MOLECULES D'ÊTHER. - $(C^6H^5CO^2)^2UO^2,2((C^2H^5)^2O)$

Nous avions remarqué que lorsqu'on agite une solution concentré de benzoate en présence d'un léger excès d'éther, celui-ci dissout d'abord une certaine quantité du sel, puis laisse précipiter après quelques instants de repos au niveau de séparation des deux liquides de très jolis cristaux jaunes. Ces cristaux contiennent de l'éther. Pour en préparer une quantité suffisante, nous opérons de la façon suivante: Une solution aqueuse de benzoate d'uranyle préparée, comme nous l'avons indiqué au début de l'étude de ce sel, par action de UO^3H^2O sur l'acide benzoïque en excès est refroidie rapidement sous un courant d'eau, additionnée aussitot de 2 à 3cc d'éther pour I00 et abandonnée à elle-même pendant 24 heures. Au bout de ce temps on trouve la solution complètement décolorée et tout le benzoate d'uranyle souillé de trace d'acide benzoïque est rassemblé au fond du récipient. Nous décantons la liqueur, nous lavons rapidement le



produit restant avec quelques centimètres cubes d'éther, nous l'essorons et le faisons sécher à l'air

Nous obtenons ainsi un corps jaune, bien cristallisé, con-tenant une forte proportion d'éther qu'il ne perd que lentement à l'air, ce qui nous a permis d'effectuer l'analyse de ce compo-sé; par combustion nous avons eu la teneur en C et H, une cal-cination directe à l'air nous a donné celle en U^3O^8; nous a-vons trouvé:

	I°/	2°/	Calculé pour $(C^6H^5CO^2)^2UO^2,2((C^2H^5)^2O)$
C%	39,27	39,42	39,97
H%	4,49	4,5I	4,54
U^3O^8%	42,72	42,45	42,56

Le produit analysé est constitué par le sel anhydre cris-tallisant avec deux molécules d'éther de formule: $(C^6H^5CO^2)^2UO^2, 2((C^2H^5)^2O)$

Nous avons aussi pour ce composé étudié la perte de poids dans l'air sec et nous donnons dans le tableau cidessous les nombres obtenus, ce qui permet de juger de la stabilité de ce composé: Déssicateur à SO^4H^2

		I°/	2°/
Poids initial	=	I,7000	2,0393
Après 48 heures	=	I,5240	I,8520
Après 4 jours	=	I,5095	I,8308
Après 8 jours	=	I,50I0	I,8I20
Après I2 jours	=	I,4952	I,8046

Dans le vide sulfurique la perte d'éther est plus rapi-de et devient totale en une huitaine de jours

Après 24 heures	=	I,4584	I,6948	
Après 3 jours	=	I,3372	I,6224	
Après 4 jours	=	I,3I84	I,5966	Teneur % en éther
Après 6 jours	=	I,3062	I,5909	du composé
Après I0 jours	=	I,3060	I,5908	$(C^4H^5CO^2)^2UO^2,2$
Perte totale de poids	=	0,3940	0,4485	$((C^2H^5)^2O)$
soit %		23,I7	2I,99	22,40

Cette combinaison mise à l'étuve à 100° pendant 2 heures abandonne la totalité de son éther pour donner le sel anhydre

Le sel étheré a les mêmes dissolvants que le sel alcoolique, il est insoluble dans l'éther anhydre ainsi que dans l'éther ordinaire

BENZOATE ANHYDRE. - En dehors du procédé de ~~précipitation~~ préparation signalé plus haut le benzoate anhydre peut être obtenu par la dissociation des combinaisons éthérée ou alcoolique dans les diverses conditions énoncées dans l'étude de ces deux corps. Selon son procédé de préparation le benzoate d'uranyle anhydre a une couleur d'un jaune plus ou moins pâle. Il est peu soluble dans l'eau: 1 litre de solution saturée à +18° en contient 3gr20 et cette solution laisse déposer à la longue un sel basique. Il est assez soluble dans l'alcool éthylique, très soluble dans l'alcool méthylique, insoluble dans la plupart des dissolvants organiques. Avec l'éther, il forme sans se dissoudre une combinaison éthérée relativement stable à la température ordinaire et que nous avons déjà étudié. Une solution de benzoate cristallisant à basse température donne un hydrate instable à la température ordinaire sur lequel nous reviendrons plus loin. Il est stable à l'étuve à 100°; à 150° il commence à se décomposer, mais excessivement lentement. Au rouge, il laisse comme résidu un oxyde vert constitué par l'oxyde U^3O^8

Les solutions aqueuses de benzoate d'uranyle laissent déposer à la longue lorsqu'elles sont concentrées, ~~de~~ une petite quantité d'un sel basique aussi bien à la lumière qu'à l'obscurité.

Une solution concentrée exposée à la lumière solaire ne donne nullement de composé violet comme nous l'avons constaté pour tous les sels que nous avons signalés jusqu'ici; elle s'y conduit de la même façon qu'à l'obscurité et abandonne peu à peu un précipité jaune de sel basique.

En solution saturée dans l'alcool éthylique, la décom--position à la lumière solaire se fait rapidement en laissant déposer un précipité violet d'oxyde uranoso-uranique devenant jaune par lavage à l'eau en présence de l'air. La réaction n'est pas complète.

A chaud, les solutions aqueuses s'hydrolysent rapidement et là encore il y a formation de sel basique que nous avons pu isoler et analyser

Des solutions concentrées au bain-marie laissent préci--piter petit à petit un produit jaune cristallin constitué par un mélange de benzoate anhydre et de sel basique d'autant plus riche en sel basique que l'action de la température a été plus prolongée. Nous avons recueilli ce précipité, nous l'avons la--vé à l'alcool pour le priver de benzoate soluble, puis séché dans un dessicateur à acide sulfurique. Nous y avons dosé le C et l'H par combustion et l'uranium à l'état de U^3O^8 par cal--cination directe à l'air:

	I°/	2°/	Calculé pour $(C^6H^5CO^2)^2UO^2,UO^3H^2O$
C%	20,I7	20,32	20,56
H%	I,49	I,52	I,46
U^3O^8%	68,89	68,93	68,82

Le produit de l'hydrolyse au bain-marie lavé à l'alcool pour le priver entièrement de sel soluble est donc constitué

par le sel basique de formule: $(C^6H^5CO^2)^2UO^2,UO^3H^2O$

Les solutions de benzoate d'uranyle maintenues entre une demie à une heure à l'ébullition sont plus fortement hydrolysés en donnant encore le même composé. Le précipité provenant de cette opération n'abandonne rien à l'alcool, il est donc complètement privé de benzoate anhydre. Nous avons dosé dans ces produits simplement l'uranium par calcination directe à l'air:

		I°/	2°/	Calculé pour $(C^6H^5CO^2)^2UO^2,UO^3H^2O$
Poids initial	=	0,5046	0,2355	
U^3O^8 trouvé	=	0,3490	0,I625	
U^3O^8%	=	69,I5	69,00	68,82

Si l'ébullition dure plus longtemps, ce composé peut perdre une petite quantité d"acide pour devenir de plus en plus basique

BENZOATE A $2H^2O$. - Pour l'obtenir, on prend une solution concentrée à chaud qu'on refroidit aussi rapidement que possible de manière que la cristallisation s'effectue à une température inférieure à 5°. L'essorage du produit doit également être effectué au-dessous de cette température; cet hydrate est en effet fort peu stable à la température ordinaire.

Nous avons d'une part déterminé sa teneur en eau par déshydratation dans l'air sec:

		I°/	2°/	Teneur théorique pour I00 en eau du dihydrate
Poids de l'hydrate	=	0,8720	0,7674	
Perte de poids	=	0,0549	0,0492	
Eau pour I00	=	6,30	6,4I	6,56

D'autre part, le dosage direct de l'uranium par calcination à l'air, nous a donné

		I°/	2°/	Théorique pour le dihydrate
U^3O^8%	=	5I,43	5I,5I	= 5I,26

Ce sel est donc bien l'hydrate à $2H^2O$ de formule: $(C^6H^5CO^2)^2UO^2,2H^2O$. Il perd rapidement son eau à la températu- -re ordinaire en donnant le sel anhydre. Il est soluble dans l'éther anhydre, mais la solution obtenue laisse rapidement pré- -cipiter d'elle-même à la température ordinaire la combinaison éthérée de benzoate anhydre que nous avons déjà étudiée. C'est ce dihydrate qui existe dans les solutions aqueuses de benzoate à la température ordinaire ainsi que le prouve la solution éthé- -rée instable que l'on obtient lorsqu'on agite celles-ci avec un petit excès d'éther

BENZOATE ACIDE.- $(C^6H^5CO^2)^2UO^2,C^6H^5CO^2H$. - 1°/ Nous rappelerons que ce sel prend naissance dans la cristallisation des eaux-mères provenant de la préparation du benzoate anhydre.

2°/ Nous avons aussi cherché à l'obtenir par action directe de l'oxyde UO^3H^2O sur l'acide benzoïque fondu et bouillant. Nous avons pour cela dissous dans une fiole d'Erlenmeyer 2gr de UO^3H^2O dans 35gr d'acide benzoïque fondu et bouillant et nous avons main- -tenu l'action de la chaleur jusqu'à solution totale. Après avoir coulé le produit nous l'avons laissé refroidir.

La masse obtenue est homogène, examinée au microscope, on y voit des aiguilles d'acide benzoïque entourant des cristaux en losange de benzoate. Pour isoler le benzoate nous avons du éliminer l'acide benzoïque au moyen d'un lavage à la benzine à froid (environ 500cc) le produit obtenu a été analysé par com- -bustion et calcination directe à l'air



	1°/	2°/	Calculé pour $(C^6H^5CO^2)^2UO^2,C^6H^5CO^2H$
C%	39,22		39,71
H%	2,58		2,52
U^3O^8%	43,98	44,19	44,31

Ceci nous montre que dans ce cas encore, nous avons obtenu le sel acide de même formule: $(C^6H^5CO^2)^2UO^2,C^6H^5CO^2H$

Ce sel acide est dissocié par l'eau dans laquelle il se dissout en petite proportion, il est insoluble dans l'éther ordinaire et l'éther anhydre, qui le dissocie en lui enlevant son acide benzoïque

BENZOATE BASIQUE. -$(C^6H^5CO^2)^2UO^2,UO^3H^2O$. - Ce sel se forme par hydrolyse à chaud d'une solution de benzoate neutre d'uranyle soit à la température du bain-marie soit à l'ébullition, ainsi que nous l'avons vu précédemment.

Ce sel est jaune, cristallisé. Il est insoluble dans l'eau froide, l'eau chaude le dissocie en donnant finalement l'oxyde d'uranyle; il est de même insoluble dans l'alcool froid, mais à chaud il est aussi dissocié.

En résumé, nous sommes parvenus à préparer d'abord le benzoate neutre d'uranyle, sel parfaitement stable à 100°. D'autre part, nous avons obtenu l'hydrate à deux molécules d'eau, mais ce composé est instable à la température ordinaire. Le sel anhydre fournit par contre avec l'alcool et l'éther des combinaisons ~~qui y sont~~ elles stables à la température ordinaire. La première répond à la formule: $(C^6H^5CO^2)^2UO^2,C^2H^5OH$ et ne perd son alcool que très lentement dans le vide sulfurique. La seconde correspond à la composition suivante: $(C^6H^5CO^2)^2UO^2,2((C^2H^5)^2O)$ elle n'abandonne entièrement son éther qu'après un séjour d'une dizaine de jours dans le vide sec.

Les solutions aqueuses sont hydrolysées soit à froid soit à chaud. A froid, cette action de l'eau est lente, à chaud elle est rapide et dans ces conditions, nous avons pu carac--tériser la formation d'un sel basique de formule: $(C^6H^5CO^2)^2UO^2, UO^3H^2O$

Enfin nous avons obtenu un sel acide de formule : $(C^6H^5CO^2)^2UO^2, C^6H^5CO^2H$

Dans l'étude de ce benzoate, ce qui nous a surtout frappé et paru intéressant est la stabilité des combinaisons alcooliques et éthérées alors que celle de l'hydrate que nous avons isolé est pour ainsi dire nulle.

CHAPITRE II

SELS DERIVANT DES ACIDES MONOBASIQUES A FONCTION COMPLEXE.

Dans ce groupe, nous avons étudié des sels provenant d'acides à fonction alcool et à fonction phénol: acide glycolique lactique, quinique et salicylique. Nous commencerons par le glycolate d'uranyle

GLYCOLATE D'URANYLE

Ce sel n'avait pas encore été isolé

GLYCOLATE ANHYDRE. - PREPARATION. - On utilise pour la préparation de ce sel pour 20gr de monohydrate uranique I5gr d'acide glycolique. L'a--cide est ajouté en une seule fois au monohydrate délayé dans 250cc d'eau, le tout étant placé au bain-marie chauffé à la tem--pérature de 80°. Celui-ci se dissout rapidement et se combine avec l'oxyde pour donner une solution jaune que l'on filtre, puis on continue la concentration à chaud jusqu'à 50cc. Pendant cette opération le glycolate, qui est presque aussi soluble dans l'eau à froid qu'à chaud, cristallise et se dépose au fond de la cap--sule. Le produit obtenu ainsi est débarassé de la solution mère qui contient l'excès d'acide glycolique. Il peut lui-même, sur--tout si la concentration est poussée trop loin, renfermé une petite quantité d'acide que l'on élimine en lavant les cristaux avec l'alcool à 90°

Après essorage on obtient un produit que l'on sèche sous l'acide sulfurique jusqu'à poids constant

Son analyse nous a donné les résultats suivants:

	1°/	2°/	Calculé pour $(CH^2OH.CO^2)^2UO^2$
C%	II,3I	II,24	II,4I
H%	I,47	I,49	I,43
U^3O^8%	66,59	66,7I	66,86

Le sel obtenu est donc un sel neutre anhydre de formule: $(CH^2OH.CO^2)^2UO^2$

La cristallisation d'une solution de ce sel par concen--tration dans le vide sulfurique à la température ordinaire four--nit encore ce même sel anhydre ainsi que l'établissent les do--sages ci-dessous:

	1°/	2°/	Calculé pour $(CH^2OH.CO^2)^2UO^2$
Prise d'essai =	0,62I5	0,4I34	
U^3O^8 trouvé =	0,4I25	0,2739	
U^3O^8% =	66,37	66,74	66,86

PROPRIETES. - Le glycolate d'uranyle est un sel jaune nettement cris--tallisé. Sa solubilité dans l'eau correspond à I5gr60 % de so--lution saturée à +I9°. Il est à peine soluble dans l'alcool méthylique, dans l'alcool éthylique, complètement insoluble dans le chloroforme, le sulfure de carbone, l'acétone, l'éther de pétrole, l'éther anhydre ou aqueux. Il est plus soluble dans l'eau que dans des solutions très concentrées en acide glycolique d'où il précipite lentement à l'état anhydre en de magnifiques cristaux; les résultats ci-dessous se rapportent à un produit ainsi ontenu:

	1°/	2°/	Calculé pour $(CH^2OH.CO^2)^2UO^2$
Prise d'essai =	0,22I0	0,I860	
U^3O^8 trouvé =	0,I470	0,I239	
U^3O^8% =	66,52	66,6I	66,86

Ca sel parfaitement séché dans l'air sec n'est nullement décomposé à I00°. A I50° il perd 0,I0 à 0,20 % de son poids a--près un séjour de I0 heures. Si on tente de déssécher un sel humide à I00° il ne perd que la quantité d'eau qu'il contenait, mais le produit final n'est pas entièrement soluble dans l'eau, il y a donc eu hydrolyse du composé primitif; aussi ne peut-on avoir recours à ce procédé pour obtenir un produit sec sans ris--quer de le décomposer.

Une solution concentrée de ce sel, placée à l'obscurité, laisse déposer au bout de 4 à 5 jours, un précipité cristallin jaune foncé dont la quantité croit avec le temps et qui est cons--titué par le sel basique: $(CH^2OH.CO^2)UO^2.UO^3H^2O$. Ce composé se produit aussi mais d'une façon beaucoup plus lente dans les so--lutions diluées

	I°/	2°/	Calculé pour $(CH^2OH.CO^2)^2UO^2,UO^3H^2O$
C%	6,42		6,62
H%	I,I5		I,I0
U^3O^8%	77,59	77,46	77,56

L'hydrolyse des solutions aqueuses de glycolate se fait rapidement à chaud avec formation d'acide glycolique et de mo--nohydrate uranique UO^3H^2O

	I°/	2°/	Calculé pour $UO^3.H^2O$
Prise d'essai =	0,3033	0,2560	
U^3O^8 trouvé =	0,2797	0,2448	
U^3O^8% =	92,2I	92,II	92,34

Une solution concentrée de glycolate abandonnée à la lu--mière solaire laisse déposer d'abord le sel basique indiqué plus haut, puis elle devient verte et abandonne un précipité vert uraneux dont nous n'avons pas poursuivi l'étude; la solu-

-tion surnageante répand une forte odeur d'aldéhyde formique. Cette transformation s'effectue avec dégagement gazeux. En o--pérant de manière à recueillir ce gaz, nous avons constaté qu'il était entièrement constitué par de l'anhydride carboni--que

SEL BASIQUE. - $(CH^2OH.CO^2)^2UO^2.UO^3H^2O$. - Obtenu par hydrolyse d'une solution aqueuse saturée de glycolate neutre ainsi que nous l'avons vu précedemment. Il est jaune foncé et cristallisé. Il est stable dans le vide sulfurique. L'eau chaude le dissocie rapidement avec formation de monohydrate uranique comme résidu

En résumé, nous n'avons pu isoler d'une solution aqueuse d'UO^3H^2O dans l'acide glycolique en excès soit à froid soit à chaud qu'un seul produit, le sel anhydre de formule: $(CH^2OH.CO^2)^2UO^2$. Ce composé ne forme pas de sel acide, mais par contre à l'abri de la lumière en solution saturée aqueuse, il abandonne à froid peu à peu un sel basique auquel nous avons attribué la composition suivante: $(CH^2OH.CO^2)^2UO^2,UO^3H^2O$. A la lumière so--laire, il subit une décomposition plus complète avec produc--tion d'un composé uraneux et d'anhydride carbonique.

LACTATE D'URANYLE.

Ce sel a été obtenu en solution par Dittrich par la méthode que nous avons déja indiquée, mais n'a jamais été étudié.

LACTATE ANHYDRE. - PREPARATION. - On ajoute I5gr d'acide lactique à 400cc d'eau et on chauffe au bain-marie; puis on additionne de 20gr de monohydrate UO^3H^2O. La solution est concentrée jusqu'à 50cc Pendant cette opération, la plus grande partie du sel cristallise On peut si l'on veut arrêter la concentration à 200cc environ, dans ce cas le sel cristallise pendant le refroidissement. Quelque soit le procédé adopté, le composé formé est toujours le lactate anhydre: $(CH^3.CHOH.CO^2)^2UO^2$ ainsi que l'établissent les analyses suivantes:

	I°/	2°/	Calculé pour $(CH^3.CHOH.CO^2)^2UO^2$
C%	I5,87	I5,92	I6,05
H%	2,27	2,29	2,23
U^3O^8%	62,54	62,49	62,69

Les échantillons de sel qui ont servi à l'analyse avaient été placés préalablement dans l'air sec jusqu'à poids constant (la perte de poids a été d'ailleurs très faible)

Ce sel redissous dans l'eau cristallise de nouveau anhydre, les dosages ci-dessous se rapportent à un échantillon ayant subi cette deuxième cristallisation:

	I°/	2°/	Calculé pour $(CH^3.CHOH.CO^2)^2UO^2$
Prise d'essai =	0,5490	0,6254	
U^3O^8 trouvé =	0,3430	0,39I5	
U^3O^8% =	62,47	62,60	62,69

Ce sel est parfaitement stable à I00° et à I50°. On peut même en partant d'un sel humide le dessécher à cette température de I00°. Nous avons vu que dans ces conditions le glycolate

est légèrement altéré. Il peut être maintenu à 200° pendant plusieurs heures sans changer de poids

Ce sel est soluble dans l'eau; à 18°, 100cc de solution sa--turée en contiennent 2gr92, il est beaucoup plus soluble à chaud; il se dissout à peine dans l'alcool méthylique et l'alcool éthylique, il est complètement insoluble dans le chloroforme, l'éther anhydre et aqueux, la benzine, le sulfure de carbone, l'éther de pétrole, l'acétone

Il est à peine soluble dans l'acide lactique; celui-ci le précipite de sa solution saturée aqueuse

Ses solutions aqueuses sont très stables à l'obscurité et à la lumière diffuse. Elles peuvent être maintenues pendant plusieurs heures à l'ébullition sans qu'il y ait hydrolyse, la concentration donne lieu à un dépôt de sel anhydre ainsi que l'établissent les résultats ci-dessous

		1°/	2°/	Calculé pour $(CH^3.CHOH.CO^2)^2UO^2$
Prise d'essai	=	0,4075	0,3362	
U^3O^8 trouvé	=	0,2552	0,2106	
U^3O^8%	=	62,62	62,64	62,69

A la lumière solaire, les solutions aqueuses saturées su--bissent une décomposition assez profonde. Suivant qu'elles soit en présence d'air ou non celle-ci ne s'effectue pas de la même façon. Ainsi dans un flacon mal fermé, la solution devient d'a--bord verte, puis brunâtre sans rien laisser précipiter et en--fin au bout de 4 ou 5 jours, elle abandonne un précipité vio--let d'oxyde uranoso-uranique, et la liqueur se décolore à peu près com--plètement.

En l'absence d'air, avec un dispositif permettant de pou--voir recueillir des gaz, la réaction se présente d'une autre

manière. D'abord, la liqueur passe au vert rapidement, puis au bout de 3 ou 4 jours, on voit apparaitre quelques bulles gazeu-ses et une dizaine de jours après le début de l'expérience, un précipité de sel uraneux vert. La solution se décolore complè-tement et la production gazeuse est très faible. Au bout de deux mois, l'aspect n'a pas changé. La petite quantité de gaz recueil-lie est entièrement constituée par du CO^2

En résumé, le lactate d'uranyle préparé soit à froid soit à chaud, en milieu acide ou neutre est toujours le sel anhydre. Celui-ci est d'une très grande stabilité vis-à-vis de l'eau à chaud et à froid. La lumière solaire exerce une action réductrice profonde sur ses solutions aqueuses.

QUINATE D'URANYLE.

QUINATE DIHYDRATE. - PREPARATION. Exceptionnellement, pour le quinate d'uranyle, nous avons été conduit à prendre pour sa préparation, des proportions théoriques d'acide quinique et de monohydrate uranique. Il est en effet fort difficile d'obtenir un sel pur en présence d'un excès de l'un ou l'autre des deux constituants. Dans le cas d'excès d'acide quinique on est gêné par la grande solubilité du sel, et en présence d'un excès de monohydrate on obtient un mélange de sel neutre et de sel basique. On prend donc I9gr20 d'acide quinique, I5gr225 d'acide uranique et 80cc d'eau. Le tout est chauffé au bain-marie. L'acide quinique se dissout rapidement et se combine avec l'acide uranique d'une façon complète. Lorsque le volume de la solution est réduit de moitié, nous versons celle-ci dans un cristallisoir à fond plat présentant un assez grand diamètre, de façon que la couche de liquide ait une faible hauteur, Nous continuons alors la concentration jusqu'à ce que la masse ait une consistance gommeuse très épaisse et nous l'abandonnons àlors au refroidissement.

On achève la dessication dans le vide sulfurique où à l'étuve à 50°. Nous obtenons une masse jaune foncée cristalline

Le sel a été analysé après avoir été laissé à l'air pendant plusieurs jours il possède la composition suivante:

	I°/	2°/	3°/	Calculé pour
C%	24,37	24,28		24,40
H%	3,84	3,83		3,77
U^3O^8%	40,7I	40,66	40,72	40,83

C'est donc le quinate neutre à deux molécules d'eau:

$((OH)^4\ C^6H^7.CO^2)^2.UO^2.2H^2O$

PROPRIETES. - Le quinate d'uranyle nettement cristallin , réagit fortement sur la lumière polarisée. Il est excessivement soluble dans l'eau à froid et à chaud, il est à peine soluble dans l'alcool à 95°. Il est complètement insoluble dans l'éther anhydre et aqueux, l'acétone, la benzine, le sulfure de carbone, le chloroforme.

La déshydratation a été étudié tout d'abord dans l'air sec mais en raison de sa lenteur même nous l'avons observé dans le vide sulfurique. Après un mois de séjour, la perte d'eau correspond à la formation du sel anhydre; le tableau ci-dessous montre la marche de la déshydratation

		I°/	2°/	Teneur en eau théorique % de l'hydrate à $2H^2O$
Poids initial	=	2,6570	I,3070	
Après 24 heures	=	2,6025	I,2825	
Après 3 jours	=	2,5735	I,2684	
Après 5 jours	=	2,5625	I,2628	
Après 7 jours	=	2,5555	I,2532	
Après II jours	=	2,5305	I,2485	
Après 2I jours	=	2,5260	I,2432	
Après 28 jours	=	2,5160	I,2385	
Après 30 jours	=	2,5160	I,239I	
Perte de poids	=	0,I4I0	0,0679	
Soit %	=	5,30	5,I9	5,23

La déshydratation de ce sel va assez vite au début mais les dernières traces d'eau sont très difficiles à arracher. Le sel anhydre obtenu s'hydrate assez rapidement à l'air ordinaire pour donner l'hydrate à $2H^2O$ ainsi que l'établissent les chiffres ci-dessous:

		1°/	2°/
Poids du produit	=	2,5160	1,2391
Après 24 heures à l'air	=	2,6124	1,2836
Après 2 jours	=	2,6496	1,3054
Après 3 jours	=	2,6560	1,3065
Après 4 jours	=	2,6555	1,3074
Après 8 jours	=	2,6562	1,3070

A l'étuve à 100° le sel à $2H^2O$ perd ses deux molécules d'eau et devient anhydre après 2 heures de séjour à cette température. De plus le sel obtenu, maintenu pendant 24 heures y est parfaitement stable. A 150° le sel ne perd pas sensiblement de son poids, mais brunit légèrement pour devenir complètement brun à 200° température à laquelle sa décomposition s'opère lentement. Enfin à plus haute température, au rouge, il se décompose complètement en laissant comme résidu de l'oxyde U^3O^8 noir à reflets métalliques

Les solutions aqueuses de quinate d'uranyle concentrées ou non sont très stables à l'obscurité. Elles le sont également à chaud

Les solutions concentrée de quinate d'uranyle dissolvent facilement à chaud de l'hydrate uranique pour former un composé basique ce qui confirme que dans la préparation du sel neutre, nous devons éviter la présence d'un excès d'acide uranique

Une solution à 25% abandonnée à la lumière solaire prend peu à peu une teinte brun rougeâtre sans laisser déposer aucun précipité, mais il se dégage une quantité notable d'acide carbonique.

QUINATE ANHYDRE. - Pour l'obtenir, on peut recourir à deux procédés

1°/ Deshydratation de l'hydrate à $2H^2O$ dans le vide sulfurique en l'y maintenant pendant un mois environ

2°/ Déshydratation du même sel à l'étuve à 100° après un séjour de 2 heures.

Le sel ainsi obtenu est anhydre ainsi que l'établissent les pertes qui ont été déterminées plus haut et les dosages d'ura-nium ci-dessous:

	1°/	2°/	Calculé pour $((OH)^4\ C^6H^7.CO^2)^2UO^2$
Prise d'essai	= 0,5234	0,4462	
U^3O^8 trouvé	= 0,2247	0,1919	
U^3O^8%	= 42,92	43,01	43,09

Nous avons vu que le sel anhydre reprend totalement en quelques jours à l'air ordinaire la quantité d'eau nécessaire à la formation du sel à $2H^2O$

En résumé, nous avons préparé pour la première fois le quinate anhydre et son dihydrate. Le sel anhydre est hygrosco-pique et se transforme à l'air ordinaire en dihydrate.

Les solutions aqueuses concentrées de ce sel sont très stables même à la température de l'ébullition. C'est là une propriété que nous avons déjà rencontrée chez le lactate.



SALICYLATE D'URANYLE.

Dittrich a préparé des solutions de ce sel et a signalé que celles-ci étaient de couleur rouge

PREPARATION. - On chauffe dans une capsule placée au bain-marie I5gr d'hydrate uranique UO^3H^2O pur et I5gr d'acide salicylique avec 3 litres d'eau distillée. L'oxyde se dissout petit à petit et finalement il se forme une solution rouge. Celle-ci concentrée à la température du bain-marie jusqu'à moitié de son volume i-nitial, laisse déposer pendant cette cristallisation à chaud un composé jaune orangé. Ce produit isolé aussitot, séché con-venablement à l'air à été analysé par combustion et calcination à l'air

	I°/	2°/	Calculé pour $(C^6H^4<^{OH}_{CO^2})^2UO^2$
C%	30,56	30,6I	30,85
H%	I,93	I,94	I,83
U^3O^8%	5I,48	5I,59	5I,63

Ce sel correspond à la formule d'un salicylate neutre anhydre: $(C^6H^4<^{OH}_{CO^2})UO^2$

La solution rouge restant est abandonnée au refroidisse-ment, il se dépose d'abord une grande quantité d'un produit rougeâtre, puis à température un peu plus basse vers 50° des cristaux jaunes. L'ensemble de ce précipité laissé en contact des eaux-mères à la température ordinaire se transforme inté-gralement après 24 heures ou 48 heures au plus en de très jo-lis cristaux jaunes complètement exempts d'acide salicylique, l'excès d'acide restant en solution. Ces cristaux isolés et

séchés à l'air possèdent la composition suivante

	1°/	2°/	Calculé pour $(C^6H^4<^{OH}_{CO^2})^2 UO^2, 2H^2O$
C%	28,82	28,85	28,94
H%	2,49	2,50	2,41
U^3O^8%	48,42	48,51	48,43

Le sel ainsi obtenu répond donc à la formule d'un sali-cylate neutre dihydraté : $(C^6H^4<^{OH}_{CO^2})^2 UO^2, 2H^2O$

SALICYLATE D'URANYLE ANHYDRE. - Le sel anhydre est jaune orangé. Il se présente sous forme de petites lamelles cristallines. Il est faiblement soluble dans l'eau en donnant lentement une solution rouge peu foncé; dans l'alcool méthylique et l'alcool éthylique il se dissout dans d'assez grandes proportions mais assez lentement. Il est à peine soluble dans l'éther et complètement insoluble dans le $CHCL^3$, le CS^2, la benzine, l'éther de pétrole. Il est stable jusqu'à 150° sans changer de couleur

SALICYLATE D'URANYLE DIHYDRATE. - Le salicylate d'uranyle dihydraté est en petits cristaux jaunes ayant la forme de prismes probablement clinorhombiques avec troncatures aux angles. Il est peu soluble dans l'eau, sa solubilité à la température de 18° s'élève à 0gr52 pour 100cc de solution saturée. Cette solution aqueuse est rouge orangé, chauffée à l'ébullition elle devient rouge foncé pour revenir à sa teinte primitive par refroidissement. Les alcools méthylique et éthylique le dissolvent abondamment en donnant une solution rouge rubis. Il est peu soluble dans l'éther aqueux et anhydre avec formation d'une liqueur faiblement coloré en jaune orange

Ce sel dihydraté est stable dans le vide sulfurique, stable à chaud jusqu'à 90°, il commence à se déshydrater lentement vers 100° en prenant une couleur orangé, puis à 140, 150° il

perd de 6,20 à 6,30 % de son poids, devient rouge et ne se décom--pose plus sensiblement à cette température, (la teneur en eau du dihydrate est de 6,20%); il doit se produire sous l'action de la chaleur une déshydratation accompagnée d'une légère décom--position.

Ses solutions aqueuses et alcooliques saturées sont stables à l'obscurité et à la lumière solaire.

Des solutions aqueuses de salicylate d'uranyle concentrées au bain-marie se comportent exactement comme nous l'avons dit plus haut dans la préparation bien qu'il n'y est plus ici d'a--cide salicylique libre.

Si la concentration est effectuée à la température de l'ébullition, la solution prend alors une couleur rouge très fon--cé, il y a formation d'un produit rouge plus ou moins basique dont nous n'avons pas poursuivi l'étude

En résumé, nous avons réussi à préparer I°/ un salicylate anhydre coloré en jaune orangé 2°/ un salicylate jaune dihydra--té: $\left(C^6H^4 \begin{smallmatrix} OH \\ CO^2 \end{smallmatrix}\right)^2 UO^2, 2H^2O$ donnant des solutions rouges plus ou moins foncées, fait probablement du à une faible dissociation du sel avec formation de sel basique très coloré. Ces composés n'avaient pas encore été obtenus.

CHAPITRE III.

SELS DERIVANT DES DIACIDES A FONCTION SIMPLE

Nous avons étudié dans ce groupe l'oxalate, le malonate et le succinate d'uranyle.

OXALATE D'URANYLE

Comme l'acétate, ce sel a depuis l'époque de Berzélius, retenu le plus l'attention des chimistes.

Son mode de préparation est toujours le même, il consis-te à déplacer l'acide azotique de l'azotate d'uranyle en so-lution concentrée au moyen de l'acide oxalique soit à froid soit à chaud. L'oxalate d'uranyle précipite

C'est Berzélius qui le prépara le premier, mais il faut attendre jusqu'à 1842 pour avoir sa formule de constitution é-poque à laquelle Péligot(I) se servit de ce sel pour la déter-mination du poids atomique de l'uranium. Il représente sa com-position de la façon suivante: $(CO^2)^2UO^2,3H^2O$. Ebelmen(2) au même moment publie un mémoire dans lequel il étudie avec soin ce composé. D'abord, il lui attribue la même formule que celle de Péligot, puis il expose très clairement ses principales pro-priétés.

C'est une poudre jaune soufre lorsqu'il est préparé à froid, un sel en grains cristallins lorsqu'il est préparé à

chaud. Il est peu soluble dans l'eau à froid (une partie dans I25 d'eau à +I4°), plus à chaud (30 parties à l'ébullition). Ce sel perd de IOO à I20° 9% d'eau (ce qui correspond à deux molécules d'eau) qu'il reprend rapidement à l'air. Chauffé à 300° à l'abri de l'air dans un courant d'hydrogène, il devient brun et se transforme en un produit de couleur cuivreuse cons-titué par de l'oxyde UO^2 (que Berzélius avait pris pour le mé-tal uranium) en perdant du CO^2 et de l'H^2O. Cet oxyde fixe facilement de l'oxygène à température plus élevée. Calciné à l'air ce sel donne l'oxyde U^3O^8 comme résidu.

Sa solution aqueuse exposée à la lumière solaire fournit un dégagement gazeux de CO & CO^2 (en proportions variables) un précipité de flocons bruns violets d'hydrate d'oxyde uranoso-uranique jusqu'à ce que la réaction soit totale. Ce précipité exposé à l'air se transforme en dihydrate uranique $UO^3,2H^2O$

Traité par une solution d'hydrosulfite de soude, l'oxa-late d'uranyle est réduit et donne naissance à l'oxalate ura-neux: $C^2O^4U+3H^2O$ ainsi que l'a montré Aloy(35)

Plus récemment, Oeschner de Coninck et Raynaud(36) con-firment l'opinion d'Ebelmen pour ce qui est de la préparation du dihydrate uranique, mais contrairement à cet auteur, ils pré-tendent qu'il est assez soluble dans l'eau sans insister da-

(35) Aloy - B.Soc.Chim.(4) I.p.569 (I907)
(36) Oeschner de Coninck - C.R. ~~23 Xbre I9I2~~ t.153 (1911) p.63 - B.S.C (4) t XI, p.531 (1912)

-vantage, qu'il perd ses 3 molécules d'eau après dessication au bain-marie à 100° pendant 4 heures et qu'alors il ne les reprend à l'air que très lentement et encore d'une façon incomplète. De plus d'après ces chimistes par calcination en creuset fermé, il se scinde en CO^2 & UO^2, mais pendant cette opération, il faut avoir soin d'éviter toute rentrée d'air qui donnerait naissan-ce à une petite quantité d'oxyde uranique UO^3

Ce sel séché à 100° se prête alors parfaitement ainsi que l'af-firme M.Oeschner de Coninck(37) à la détermination du poids atomique de l'uranium et cet auteur propose le chiffre 238,4 pour le poids atomique de ce métal.

En présence des résultats contraires observés, il nous a paru nécessaire de reprendre l'étude de ce composé.

OXALATE NEUTRE D'URANYLE HYDRATE. Nous avons pu caractériser avec certitude l'existence de 2 hydrates: le premier à une molécule d'eau, le deuxième à 3 molécules d'eau

OXALATE D'URANYLE A $3H^2O$. Pour le préparer, nous opérons ainsi: nous plaçons dans une capsule 30 gr de monohydrate uranique délayé dans 1200cc d'eau puis nous ajoutons 15gr d'acide oxalique pur La combinaison se fait rapidement et la dissolution devient complète. Par concentration à chaud jusqu'à 50 ou 60cc nous obtenons ~~ainsi~~ un produit finement cristallisé. Nous avons rec-cueilli ce sel, nous l'avons séché à l'air avec beaucoup de soin et nous l'avons maintenu ainsi jusqu'à poids sensiblement constant

(37) Oeschner de Coninck - C.R. 23Xbre 1912

Nous avons alors soumis cet échantillon à l'analyse: par combustion nous avons dosé le C et l'H, par calcination directe à l'air, nous avons dosé l'uranium à l'état de U^3O^8, nous avons trouvé:

	I°/	2°/	Calculé pour $(CO^2)^2UO^2,3H^2O$
C%	5,71	5,69	5,81
H%	1,54	1,53	1,45
U^3O^8%	68,03	68,07	68,15

Nous avons donc obtenu par ce procédé l'oxalate d'uranyle cristallisant avec 3 molécules d'eau de formule; $(CO^2)^2UO^2,3H^2O$

PROPRIETES. - Cet hydrate est nettement cristallisé et de couleur jaune verdâtre. Il est peu soluble dans l'eau à froid (100cc de solution saturée à +16° en contiennent 0gr 86), il est à peine soluble dans les alcools éthylique et méthylique, complètement insoluble dans le chloroforme, l'acétone, l'éther, le sulfure de carbone, l'éther de pétrole. Les solutions aqueuses saturées d'oxalate d'uranyle ne précipitent pas par addition d'acide oxalique en excès. Cette remarque nous avait fait croire à la présence d'un sel acide; mais en présence d'un très gros excès d'acide, en opérant la concentration soit à chaud au bain-marie, soit à froid dans le vide sulfurique et en privant le produit obtenu de l'excès d'acide pouvant le souiller au moyen de l'alcool, nous n'avons pu isoler d'autre sel que celui que nous venons d'analyser, ainsi que le montrent les dosages d'uranium ci-dessous:

	I°/	2°/	Calculé pour $(CO^2)^2UO^2,3H^2O$
Prise d'essai	= 0,3395	0,4965	
U^3O^8 trouvé	= 0,2299	0,3381	
U^3O^8%	=68,01	68,09	68,15

Le sel obtenu en présence d'un excès d'acide est donc encore l'oxalate trihydraté, mais il est beaucoup mieux cris--tallisé.

Nous avons ensuite étudié sa déshydratation. Dans un des--sicateur à acide sulfurique celle-ci rapide au début devient ensuite très lente. Au contraire dans le vide sulfurique, ce sel se déshydrate facilement et en 48 heures il perd 2 molécu--les d'eau. Le tableau ci-dessous rend compte de la vitesse de cette déshydratation:

		I°/	2°/
Poids initial	=	I,5950	2,3240
Après 24 heures	=	I,4580	2,I284
Après 48 heures	=	I,4550	2,II95
Après I0 jours	=	I,4560	2,II90
Après I5 jours	=	I,4550	2,II95
Perte de poids	=	0,I400	0,2045
soit%	=	8,77	8,80

La perte d'eau théorique pour 2 molécules est de 8,72% le produit obtenu répond donc à la formule: $(CO^2)^2UO^2,H^2O$

A l'étuve à I00° il perd rapidement de son poids pendant les deux premières heures. Cette perte s'élève à 8,80% environ et correspond comme dans le cas précédant à celle de 2 molécules d'eau; puis elle augmente un peu dans la suite c'est ce que nous montre les résultats ci-dessous:

		I°/		2°/	
Poids initial	=	I,4990		2,3240	
Après 2 heures	=	I,3674	8,79%	2,II90	8,80%
Après 5 heures	=	I,363I		2,II32	
Après 9 heures	=	I,3628		2,II24	
Après I0 heures	=	I,3626		2,II20	
Perte totale de poids	=	0,I364		0,2I20	
Soit %	=	9,I0		9,I2	

MM. Oeschner de Coninck et Raynaud disent avoir obtenu

après 4 heures de dessication à 100° l'oxalate anhydre; nous n'avons pu préparé dans ces conditions que l'oxalate retenant encore 4% environ d'eau confirmant ainsi l'opinion d'Ebelmen. D'ailleurs nous reviendrons tout à l'heure sur l'étude de ce monohydrate.

Si l'on porte les échantillons précédents à 160° le monohydrate perd sa molécule d'eau et nous obtenons finalement l'oxalate anhydre de couleur blanc jaunâtre ainsi que le montrent les chiffres suivants:

	1°	2°
Poids initial de monohydrate =	1,3671	1,3950
Après 2 heures =	1,3014	1,3281
Après 8 heures =	1,3015	1,3280
Perte de poids totale =	0,1976	Perte de poids partielle = 0,0669
Soit % =	13,18	Calculé pour % perte totale = 13,19

La teneur théorique en eau de l'oxalate trihydraté est de 13,09 et correspond sensiblement à celle que nous avons trouvée. Nos résultats diffèrent ici de ceux d'Ebelmen qui considère la déshydratation impossible sans qu'il y ait décomposition du corps.

Les mêmes échantillons maintenus à 200° ne subissent pas encore de décomposition sensible. Le sel anhydre abandonné à l'air libre à la température ordinaire fixe peu à peu son eau d'hydratation. Plusieurs échantillons avaient repris leurs 3 molécules d'eau après 24 heures

Chauffé à l'air entre 300-400°, il se déshydrate d'abord et se décompose et donne comme résidu un mélange d'oxyde noir d'oxyde ~~noir et~~ rouge brique; puis calciné au rouge il donne l'oxyde U^3O^8 pur

Les solutions de ce sel sont stables à l'obscurité; à la lumière solaire ainsi que l'a montré Ebelmen et confirmé MM.

Oeschner de Coninck et Raynaud, elles se décomposent en laissant d'une part précipiter un oxyde violet uranoso-uranique se transformant au sein même de la solution en dihydrate uranique $UO^3,2H^2O$, et d'autre part dégager un mélange de CO & CO^2 provenant de la décomposition de l'acide oxalique ainsi que l'ont observé de nombreux expérimentateurs.

A l'ébullition, les solutions aqueuses d'oxalate uranique ne sont pas hydrolysées, elles se concentrent tout simplement en donnant le même hydrate que celui d'où l'on était parti.

OXALATE MONOHYDRATE. - On l'obtient à partir du sel trihydraté en maintenant celui-ci dans le vide sulfurique pendant 2 ou 3 jours ou à 100° pendant 2 heures

C'est sensiblement ce composé qu'ont obtenu et qu'ont analysé MM. Oeschner de Coninck et Raynaud, et qu'ils ont considéré comme étant de l'oxalate anhydre. De notre côté, nous avons aussi dosé dans ce produit l'uranium par calcination jusqu'à poids constant en opérant en creuset ouvert ou fermé. Dans les deux cas, nous avons obtenu le même pourcentage en oxyde, mais en creuset fermé, la durée de la calcination est plus longue. L'oxyde, obtenu dans les deux cas, est noir à reflets verdâtres et se trouve constitué par de l'oxyde U^3O^8 ainsi que l'a déjà dit Ebelmen et non par de l'oxyde UO^2 comme l'affirme les deux auteurs précédemment cités; voici d'ailleurs les résultats que nous avons trouvé:

	Creuset ouvert	Creuset fermé	Calculé pour $(CO^2)^2UO^2,H^2O$
Prise d'essai =	0,3762	0,2945	
U^3O^8 =	0,2800	0,2I99	
$U^3O^8\%$ =	74,70	74,66	74,67

Pour plus de certitude, nous avons repris ces deux échantillons d'oxyde par l'acide azotique qui les dissout rapidement; après évaporation de l'acide azotique en excès, nous avons calciné l'azotate formé, pesé l'oxyde U^3O^8 résultant de cette calcination et comparé les résultats

	I°/	2°/
Poids initial d'oxyde =	0,2800	0,2I99
Après dissolution dans AzO^3H & calcination =	0,2799	0,2200

Nous voyons par là que le résidu de la calcination au rouge est constitué en creuset ouvert ou fermé par l'oxyde U^3O^8

De plus, alors que nous obtenons pour un produit séché comme précédemment pendant 4 heures un pourcentage en oxyde voisin de 75%, M.Oeschner de Coninck dans sa méthode de détermination du poids atomique de l'uranium donne comme pourcentage en oxyde de ce produit un chiffre variant entre 75,4I & 75,49, différent du notre de 0,50% environ en plus.

Nous avons fait alors des dosages d'uranium par calcination en creuset ouvert ou fermé sur de l'oxalate desséché pendant 4 heures à I00° en opérant avec des quantité de matière variant entre 0,25 & 0,30. Nous avons constaté que la perte en H^2O dans le cas où il y a peu de substance est un peu plus élevée et peut atteindre 9,50% sans jamais dépasser ce chiffre. De plus, il est très difficile de faire une pesée

rigoureuse, car le sel desséché reprend rapidement de l'eau et suivant la durée de cette opération, l'augmentation de poids peut-être facilement de 0,50 à I%, aussi le pourcentage en oxyde varie-t-il sensiblement; c'est ainsi que nous avons trouvé dans trois opérations différentes les teneurs suivantes:

	I°/	2°/	3°/
U^3O^8% =	75,I8	75,47	74,82

Ce monohydrate comme nous l'avons déjà vu redonne rapidement le sel trihydraté par exposition à l'air libre. MM. Oschner de Coninck et Raynaud prétendent qu'en l'espace de 4 mois ce sel n'a pu reprendre que 2 molécules I/6 d'eau, fait qu'ils attribuent à la forte chaleur qui a règné dans le midi en I9I2 (de +29° à +33°) et ils trouvent pour ce composé une teneur en UO^2% de 68,03. Qu'ils admettent avec nous que l'oxyde pesé dans ces conditions est U^3O^8 et qu'ils comparent le pourcentage qu'ils ont obtenu avec la teneur théorique en U^3O^8% de l'oxalate trihydraté qui est de 68,15, ils conclueront que leur sel était bien revenu à l'état d'oxalate trihydraté et que le produit d'où ils étaient partis était non pas l'oxalate anhydre mais un oxalate ayant une teneur en eau voisine de celle du monohydrate

OXALATE ANHYDRE. - L'oxalate à $3H^2O$ maintenu à I60° pendant 2 ou 3 heures perd intégralement son eau et donne le sel anhydre

C'est un composé blanc jaunâtre qui revient rapidement comme nous l'avons déjà dit, à l'état de sel trihydraté

Par calcination à l'air en creuset ouvert ou fermé, il donne aussi l'oxyde U^3O^8 ainsi que ~~en font foi~~ l'établissent les 2 dosages

suivants:

	1°/	2°/	Calculé pour $(CO^2)^2UO^2$
Poids initial =	0,5250	0,4875	
U^3O^8 trouvé =	0,4110	0,3819	
U^3O^8% =	78,27	78,34	78,42

En résumé, nous avons préparé l'oxalate d'uranyle trihydraté de formule: $(CO^2)^2UO^2,3H^2O$. Nous avons montré que:

1°/ à 100° pendant 2 heures ou dans le vide jusqu'à poids constant, il donne le monohydrate, confirmant ainsi l'opinion d'Ebelmen contredite par MM. Oeschner de Coninck et Raynaud;

2°/ qu'à 160°, il perd entièrement son eau sans se décomposer pour fournir le sel anhydre;

3°/ qu'à l'air en creuset ouvert ou fermé, il donne par calcination au rouge l'oxyde U^3O^8 et non l'oxyde UO^2 ainsi que l'affirment les deux auteurs précédemment cités;

4°/ enfin que l'oxalate monohydraté et anhydre laissés à l'air à la température ordinaire, reviennent en 24 heures à l'état de sel trihydraté, contrairement aux dires des mêmes auteurs.

MALONATE D'URANYLE.

Ce sel a déjà été signalé par Fay(I2) qui l'obtint par hasard dans une étude générale de l'action de l'oxalate d'U--ranyle sur les différents acides organiques à la lumière so--laire. Ce sel précipite quand on ajoute de l'acide malonique à une solution d'oxalate d'uranyle sous forme d'une poudre cris--talline jaune clair auquel l'auteur a attribué la formule: $(C^3H^2O^6)UO^2,3H^2O$

Nous sommes facilement parvenus à isoler deux hydrates de ce sel: le premier à $3H^2O$, le second à IH^2O

MALONATES HYDRATES

MALONATES A $3H^2O$. - D'abord nous avons essayé notre méthode de prépa--ration générale, mais ici par suite de la faible solubilité du malonate elle constitue plutôt un mode de formation, cependant elle nous a permis d'obtenir quelques grammes de ce sel. Voici comment nous avons opéré:

I°/ Dans une capsule chauffée à feu nu, nous versons 6gr de monohydrate uranique dans 3000cc d'eau distillée et nous por--tons à l'ébullition. Nous ajoutons alors IOgr d'acide maloni--que. L'oxyde se dissout petit à petit pour donner une solu--tion jaune verdâtre. Après filtration nous la concentrons au bain-marie jusqu'à 50 ou IOOcc. Pendant cette opération, il se dépose à chaud un produit cristallin jaune verdâtre qui a été essoré, séché à l'air jusqu'à poids sensiblement constant, puis soumis à l'analyse

II°/ Dans une deuxième méthode qui constitue le mode de prépara-

-tion, nous déplaçons à froid et à l'obscurité l'acide acétique de l'acétate d'uranyle en solution très concentrée au moyen de l'acide malonique. Nous dissolvons donc 20gr d'acétate d'uranyle dans 300cc d'eau distillée, puis nous ajoutons I0gr d'acide malonique pur.

Après dissolution de l'acide, il se forme rapidement un trouble de la liqueur, suivi presque aussitôt d'un précipité qui va en s'accroissant jusqu'à décoloration presque totale de la liqueur au bout de quelques heures. Le produit ainsi obtenu a le même aspect que le précédent soumis aux mêmes manimulations nous l'avons alors analysé

Nous avons dosé le C et l'H par combustion et l'uranium a été pesé à l'état d'U^3O^8 après calcination à l'air, nous avons trouvé:

	1°/	2°/	Calculé pour $(CO^2.CH^2.CO^2)UO^2,3H^2O$
C%	8,32	8,37	8,44
H%	I,94	I,97	I,87
U^3O^8%	65,78	65,75	65,92

Ces deux analyses nous montrent que dans les deux cas, nous avons obtenu le même hydrate répondant à la formule: $(CO^2.CH^2.CO^2)UO^2,3H^2O$

PROPRIETES. - Le malonate trihydraté est un sel bien cristallisé jaune verdâtre, très peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool méthylique et éthylique, le chloroforme, le sulfure de carbone, l'éther, la benzine. Il est plus soluble dans l'eau chargée d'acide malonique ce qui tend à prouver l'existence d'un sel acide en solution.

A l'air, la déshydratation s'effectue normalement ainsi

que le montrent les tableaux suivants:

		1°/	2°/
Poids initial	=	2,7690	0,9480
Après 2 jours	=	2,7570	0,9375
Après 5 jours	=	2,7290	0,9280
Après 7 jours	=	2,6840	0,9015
Après 9 jours	=	2,6245	0,8820
Après 12 jours	=	2,5860	0,8735
Après 16 jours	=	2,5360	0,8656
Après 1 mois	=	2,5360	0,8660
Perte de poids	=	0,2330	0,0820
Soit %	=	8,42	8,65

On constate qu'au bout d'une quinzaine de jours la perte en eau est voisine de celle qui correspond à la perte de deux molécules d'eau du trihydrate (qui théoriquement est de 8,44%)

Le produit obtenu peut être représenté par la formule: $(CO^2.CH^2.CO^2)UO^2,H^2O$. Ce monohydrate est stable à l'air à la température ordinaire.

Dans le vide sulfurique, ce monohydrate ne change pas de poids même après un séjour prolongé.

A 100° il perd en 2 heures 8,50% de son poids ce qui correspond à la perte de deux molécules d'eau, et il est sensiblement stable ensuite à cette température:

		1°/	2°/
Poids initial	=	2,5150	1,2440
Après 2 heures	=	2,3012	1,1357
Après 5 heures	=	2,3008	1,1352
Après 7 heures	=	2,3002	1,1348
Perte de poids après 2 heures	=	0,2138	0,1083
Soit %		8,50	8,70

A 150° il continue à se déshydrater lentement, ainsi les échantillons précédents donnent

Après 2 heures	=	2,2922	1,1252
Après 5 heures	=	2,2810	1,1180

A 180°, il perd le reste de son eau pour laisser le sel

anhydre stable à cette température; le produit obtenu est blanc jaunatre

		I°/	2°/
Après 2 heures	=	2,1954	1,0840
Après 7 heures	=	2,1949	1,0835
Perte totale de poids	=	0,3201	0,1605
Soit %	=	12,73	12,90

La teneur en eau du malonate trihydraté qui est théoriquement de 12,73%, est très voisine de celle que nous venons d'observer; nous pouvons dire qu'à cette température il se produit le malonate anhydre: $(CO^2.CH^2.CO^2)UO^2$

Par calcination au rouge, il donne finalement un oxyde noir à reflets verdâtres qui est constitué par l'oxyde U^3O^8

MALONATE MONOHYDRATE. - Pour l'obtenir, il suffit de déshydrater le malonate trihydraté I°/ au moyen d'un séjour à poids constant dans le vide sulfurique ou 2°/ par un séjour de 2 heures à 100°

Nous avons dosé dans ce sel l'uranium par calcination à l'air:

		I°/	2°/	Calculé pour $(CO^2.CH^2.CO^2)UO^2,H^2O$
Poids initial	=	0,3435	0,2250	
U^3O^8 trouvé	=	0,2468	0,1621	
U^3O^8%	=	71,85	72,05	72,00

Ce sel contrairement à l'oxalate monohydraté, est stable à l'air ~~ordinaire~~ libre

MALONATE ANHYDRE. - Sa préparation consiste à déshydrater entièrement le malonate ordinaire, en maintenant celui-ci pendant 3 heures environ à 180°

Nous avons analysé ce sel par combustion et calcination à l'air:

	1°/	2°/	Calculé pour $(CO^2.CH^2.CO^2)UO^2$
C%	9,5I		9,66
H%	0,6I		0,54
U^3O^8	75,37	75,52	75,48

Ce sel est blanc jaunâtre, il est stablo aussi à l'air ~~ordinaire~~ ce qui le différencie de l'oxalate anhydre

En résumé, nous avons donc obtenu le malonate trihydraté de formule: $(CO^2.CH^2.CO^2)UO^2,3H^2O$. Ce sel perd dans le vide et à 100° deux molécules d'eau pour donner le monohydrate: $(CO^2.CH^2.CO^2)UO^2,H^2O$.

Enfin à 180°, il abandonne entièrement son eau de cristal-lisation, ce qui nous conduit au sel anhydre: $(CO^2.CH^2.CO^2)UO^2$

SUCCINATE D'URANYLE

Le succinate d'uranyle a été préparé et analysé par Rammelsberg(5). Il l'obtenait en évaporant à siccité une solution formée de 4 parties de nitrate d'uranyle cristallisé avec une partie d'acide succinique. Pour purifier le produit, il suffit de le laver avec un peu d'eau. Il lui attribua la formule suivante: $(CO^2.CH^2.CH^2.CO^2)UO^2,H^2O$

Nous avons réussi à préparer deux hydrates de ce sel:
I°/ l'un à froid cristallisant avec 2 molécules d'eau,
2°/ l'autre à chaud avec une molécule d'eau

SUCCINATES HYDRATÉS D'URANYLE. -

SUCCINATE A $2H^2O$. - PRÉPARATION. - Nous avons recours ici au déplacement de l'acide acétique de l'acétate d'uranyle en solution concentrée par l'acide succinique en excès; le succinate précipite.

Nous dissolvons donc 20gr d'acétate d'uranyle dans 300 à 350cc d'eau distillée, à cette solution nous ajoutons 8gr d'acide succinique. L'acide succinique se dissout assez rapidement et au bout de quelques minutes, la solution se trouble et laisse prédipiter un produit jaune verdâtre nettement cristallisé. Au bout de 24 heures, le succinate s'est presque entièrement déposé. Nous avons alors séché convenablement à l'air le produit obtenu et nous y avons dosé l'hydrogène et le carbone par combustion et l'uranium à l'état de U^3O^8 par calcination à l'air

nous avons trouvé:

	1°/	2°/	Calculé pour $(CO^2.CH^2.CH^2.CO^2)UO^2,2H^2O$
C%	11,24	11,26	11,36
H%	1,96	1,97	1,89
U^3O^8%	66,42	66,49	66,62

Le sel répond à la formule du succinate neutre dihydraté $(CO^2.CH^2.CH^2.CO^2)UO^2,2H^2O$

PROPRIETES. - Le succinate dihydraté se présente sous forme de petits cristaux jaunes verdâtres. Il est presque insoluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool méthylique et éthylique, l'éther, le chloroforme, la benzine, l'éther de pétrole.

Il est absolument stable dans l'air sec ainsi que dans le vide sulfurique

A 100° il commence à se déshydrater, mais très lentement comme l'établissent les résultats ci-dessous:

		1°/	2°/
Poids initial	=	2,0000	1,2240
Après 2 heures	=	1,9950	1,2196
Après 5 heures	=	1,9850	1,2142

A 150° il abandonne après 2 heures une quantité d'eau supérieure à celle qui correspondrait à la perte d'une molécule d'eau et maintenu à cette température il continue à en perdre:

		1°/	2°/
Après 2 heures	=	1,9100	1,1685
Après 4 heures	=	1,9024	1,1636
Après 6 heures	=	1,8978	1,1604

Enfin à 190 - 195°, il se déshydrate complètement en donnant le sel anhydre stable à cette température.

		1°/	2°/
Après 3 heures	=	1,8314	1,1206
Après 5 heures	=	1,8290	1,1190
Après 10 heures	=	1,8290	1,1187
Perte totale de poids	=	0,1710	0,1053
Soit %	=	8,55	8,60

La teneur en H^2O du sel dihydraté est théoriquement de 8,52%. On obtient donc finalement le succinate anhydre, comme nous le prouve indiscutablement les analyses suivantes:

	I°/	2°	Calculé pour $(CO^2.CH^2.CH^2.CO^2)UO^2$
C%	I2,32		I2,42
H%	I,09		I,03
U^3O^8%	72,72	72,64	72,74

Au rouge par calcination à l'air, il donne un oxyde noir constitué par l'oxyde U^3O^8

<u>SUCCINATE MONOHYDRATE</u>. - PREPARATION. - IOgr de monohydrate uranique sont placés dans une capsule avec 20gr d'acide succinique, c'est à dire d'un grand excès d'acide, le tout en présence de 500cc d'eau distillée; nous chauffons au bain-marie. L'acide succini-que se dissout rapidement et se combine avec l'oxyde pour don-ner une solution qui maintenue au bain-marie ne tarde pas à laisser précipiter tout à coup et intégralement la totalité du sel dissous. Dans ce cas, il y a d'abord formation d'un sel a-cide soluble, puis dédoublement de ce sel sous l'action de la chaleur en acide d'une part et sel neutre d'autre part

Ce composé se produit encore à chaud sans passer à l'état de solution; c'est ainsi que le monohydrate d'uranyle chauffé au bain-marie en présence d'une petite quantité d'eau tenant en solution un petit excès d'acide succinique, se transforme com-plètement et assez rapidement en un produit jaune verdâtre sans qu'à aucun moment nous ayons observé de solution

Le composé ainsi obtenu séché convenablement à l'air jus-qu'à poids constant a été soumis à l'analyse, nous avons trou-vé:

	I°/	2°/	Calculé pour $(CO^2.CH^2.CH^2.CO^2)UO^2,H^2O$
C%	II,56	II,62	II,86
H%	I,56	I,55	I,48
U^3O^8%	69,50	69,42	69,5I

Ce sel répond donc à la formule du sel neutre monohydraté déja obtenu par Rammelsberg: $(CO^2.CH^2.CH^2.CO^2)UO^2,H^2O$

PROPRIETES. - Le succinate monohydraté est jaune verdâtre, cristallisé finement, Il se conduit vis-à-vis des divers dissolvants comme le dihydrate. Il est stable à I00°, mais il commence à se ~~dé-composer~~ déshydrater lentement vers I50°, pour devenir anhydre vers I90 - I95°

		I°/	2°/
A I50°			
Poids initial	=	I,4485	I,I220
Après 2 heures	=	I,4446	I,II94
Après 6 heures	=	I,4392	I,II28
A I90 - I95°			
Après 3 Heures	=	I,3792	I,0742
Après 5 heures	=	I,3850	I,07I8
Après I0 heures	=	I,3845	I,07I5
Perte de poids	=	0,0640	0,0505
Soit %	=	4,42	4,50

La teneur en eau du sel monohydraté est de 4,45% théori-quement. Le produit que nous obtenons alors est blanc jaunâtre

SUCCINATE ANHYDRE. - PREPARATION. - Elle consiste dans la déshydratation des deux hydrates étudiés plus haut à I90 - I95° pendant 4 heures

Ce sel est d'un blanc légèrement jaunâtre. Il est stable à 200°, abandonné à l'air il n'est pas hygroscopique

En résumé, nous avons obtenu deux succinates hydratés: l'un à deux molécules d'eau qui n'avait pas encore été signalé, l'autre à une molécule, déjà décrit antérieurement à nous, mais que nous avons obtenu différemment.

La déshydratation de l'un ou l'autre des deux hydrates à I90 - I95° pendant 4 heures nous donne le sel anhydre.

CHAPITRE IV.

SELS DERIVANT DES POLYACIDES A FONCTION COMPLEXE

Nous n'avons étudié dans ce chapitre que deux sels: le tartrate et le citrate d'uranyle.

TARTRATE D'URANYLE.

Ce sel a été étudié par Péligot(4). Il le préparait par action de l'oxyde uranique UO^3 sur l'acide tartrique en solution aqueuse et concentration de la solution ainsi obtenue. Par cris--tallisation à chaud, il isola un sel neutre qu'il considéra comme anhydre et auquel il attribua la formule:$(C^4O^6H^6)UO^3$. Ce sel est stable dans le vide sulfurique ainsi qu'à la températu--re de 200°. Par évaporation à froid, il obtint un sel hydraté contenant $3H^2O$ et qu'il représenta:$(C^4O^6H^6)UO^3,3H^2O$. Cet hydra--te perd ses trois molécule d'H^2O dans le vide sec ou à l'étu--ve à 150° en donnant le sel précedemment cité

Plus récemment Itzig(15) a préparé d'après le procédé de Péligot du tartrate d'uranyle auquel il a attribué la même com--position;$(C^4O^6H^6)UO^3,3H^2O$

Walden(38) ayant constaté que les solutions alcalines des

(38) Walden - Ber.Dstch.Ch.Ges.30, P.2889

sels d'urane provoquaient un accroissement important de l'activité optique de l'acide tartrique et malique, Itzig étudia alors spécialement l'activité optique du tartrate d'uranyle et il constata que le pouvoir rotatoire moléculaire de ce sel était environ 7 fois plus élevé que celui des tartrates neutres. D'autre part, ce sel ne précipite ni par le chlorure de baryum, ni par le chlorure de calcium et de plus la potasse ne produit de précipité qu'après addition de plus de deux molécules. Aussi cet auteur propose de considérer cette combinaison, non comme un sel mais comme un acide tartro-uranique condensé dont on peut écrire la formule développée ainsi: $(COOH.CHOH.CHOH.CO^2)UO^2.OH$, ce qui permet d'expliquer les faits d'expérience signalés plus haut.

L'étude que nous avons faite du tartrate d'uranyle nous a permis de préciser davantage les conditions de formation de ces différents hydrates

TARTRATES D'URANYLE HYDRATES

TATRATE D'URANYLE QUADRIHYDRATE. - $(C^4H^4O^6)UO^2.4H^2O$, ou d'après Itzig $COOH.CHOH.CHOH.CO^2.UO^2.OH,3H^2O$. - PREPARATION. - Nous chauffons dans une capsule contenant 700 à 800cc d'eau 20gr d'hydrate uranique et IO à I2gr d'acide tartrique. Il se forme une solution jaune verdâtre que l'on concentre jusqu'à commencement de cristallisation. Nous abandonnons alors au refroidissement. Il se dépose très lentement de petits cristaux jaune verdâtre qui ont été maintenus au sein des eaux-mères pendant une huitaine de jours. Le sel isolé alors a donné à l'analyse les résultats suivants:

	I°/	2°/	Calculé pour $(C^4H^4O^6)UO^2.4H^2O$
C%	9,69		9,78
H%	2,5I		2,44
U^3O^8%	57,2I	57,23	57,33

Le sel obtenu est donc le tartrate quadrihydraté: $(C^4H^4O^6)UO^2.4H^2O$

Le maintien au contact de la solution saturée est indispensable pour obtenir le sel dans cet état d'hydratation. Péligot avait constaté que la cristallisation d'une solution concentrée chaude de tartrate d'uranyle donnait des produits de composition variable. Nous avons reconnu que cette variation était due à la cristallisation d'un mélange des deux hydrates formés successivement pendant le refroidissement et dont les proportions relatives seront fonction notamment de la masse de la solution et de la vitesse de refroidissement

PROPRIETES. - Le tartrate quadrihydraté se présente sous forme de petits cristaux jaunes verdâtres. Il se dissout très lentement dans l'eau à la température ordinaire quoique sa solubilité ne soit pas négligeable (I00cc de solution saturée à I7° en contiennent 3gr82). Il est à peine soluble dans l'alcool méthylique et éthylique, insoluble dans les autres dissolvants organiques

Nous avons repris l'étude de la déshydratation de ce composé à froid dans l'air et le vide sec; à chaud à I00°, I50°, 200°, et 220°

Dans un dessicateur à acide sulfurique, il est impossible même après un séjour d'un mois de lui enlever plus de 7,50% d'eau ce qui correspond sensiblement à deux molécules d'eau. Le sel ainsi privé d'eau reprend en 24 heures l'eau qu'il

avait perdu pour redonner le sel initial

Dans le vide sulfurique, il abandonne en une quinzaine de jours, de II à II,IO % de son poids, ce qui correspond à une perte de trois molécules d'eau (la perte théorique étant de II,02) et le sel obtenu y est stable.

Sous l'action de la chaleur, on observe au bout de 3 heures à I50° une perte en eau correspondant également à II% et le produit obtenu est stable aussi à cette température. Ces deux procédés de déshydratation nous conduisent donc au monohydrate: $(C^4O^6H^4)UO^2,H^2O$, ce qui confirme les dires de Péligot .

ACTION DE LA CHALEUR & DE LA LUMIERE SUR LES SOLUTIONS DE TARTRATE.

Les solutions aqueuses de tartrate ne subissent aucune action hydrolysante, il est facile de le purifier par recristallisation.

Elles sont très stables à l'obscurité, mais à la lumière solaire elles se décomposent très rapidement.

Ainsi en l'absence d'air, c'est-à-dire dans un tube complètement clos, permettant de recueillir les gaz provenant de la décomposition une solution saturée de tartrate se trouble rapidement, devient jaune brunâtre, puis laisse précipiter au bout de 3 ou 4 jours un composé jaune sale. C'est alors que se produit un dégagement gazeux qui augmente très rapidement sans que le précipité ait changé d'aspect et que la liqueur soit devenue incolore.Le produit jaune sale est un sel basique, dont nous n'avons pas poursuivi l'étude. Quant aux gaz, ils ~~présentent la composition suivante:~~ ne sont uniquement constitués que par de l'anhydride carbonique

En présence d'air, la décomposition s'effectue d'une façon semblable, mais le sel basique qui précipite se trans-forme lentement dans la suite en un produit marron, puis rou-ge violacé pour donner finalement au bout de trois mois envi-ron l'oxyde violet uranoso-uranique

TARTRATE MONOHYDRATE. - $(C^4H^4O^6)UO^2.H^2O$; ou d'après Itzig: $C^4H^5O^6.UO^2,OH$

PREPARATION. - On le prépare à l'état de pureté par cristallisation à chaud d'une solution de tartrate d'uranyle obtenue comme pré-cédemment ainsi que l'a montré Péligot et que nous l'avons véri-fié en soumettant à l'analyse le sel convenablement séché à l'air:

	I°/	2°/	Calculé pour $(C^4O^6H^4)UO^2.H^2O$
C%	I0,79		I0,99
H%	I,46		I,37
U^3O^8%	64,2I	64,32	64,4I

On peut encore l'obtenir par déshydratation du sel quadri-hydraté dans le vide sulfurique pendant une quinzaine de jours ou par la chaleur à I50° pendant 3 heures

PROPRIETES. Le monotartrate d'uranyle a le même aspect que le quadri-tartrate et il possède les mêmes dissolvants. Il est plus so-luble dans l'eau contenant un gros excès d'acide d'où il cris-tallise avec le même état d'hydratation mais sous un plus bel aspect. Abandonné à l'air il reprend lentement de l'eau. Il est stable dans le vidé sulfurique de même qu'à I50°. A 200° il ne se décompose pas encore, mais à 220°, il perd de l'eau lente-ment en prenant une couleur grise. Par calcination au rouge, il donne comme résidu un oxyde noir constitué par l'oxyde U^3O^8

En résumé nos observations concernant le tartrate d'ura-

-nyle sont en parfait accord avec celles de Péligot, nous a-
-vons cependant fait connaitre les conditions à remplir pour
préparer facilement le quadrihydrate à l'état de pureté.

CITRATE D'URANYLE.

Le citrate d'uranyle a été signalé par Bérzélius comme un sel jaune et peu soluble. Depuis cette époque, Dittrich(I4) a étudié les propriétés d'une solution de ce sel, sans pour cela isoler ce composé.

CITRATES D'URANYLE HYDRATES. -

CITRATE A $6H^2O$. - PREPARATION. - Pour obtenir ce sel, il est nécessaire d'opérer en présence d'un faible excès de monohydrate d'uranyle. On chauffe dans une capsule contenant I50cc d'eau, 22gr d'$UO^3.H^2O$ et IOgr d'acide citrique. Quand la réaction est terminée ce que l'on constate par la constance du volume du résidu, on décante la liqueur que l'on concentre ensuite au bain-marie jusqu'à consistance très épaisse. On la répartit alors en mince couche dans des cristallisoirs et l'on achève la concentration dans l'air ou le vide sec à l'abri de la lumière. On obtient facilement une masse cristalline jaune que l'on abandonne à l'air afin de lui permettre de se saturér d'humidité. Il se produit ainsi un corps de composition constante qui est le citrate neutre d'uranyle à 6 molécules d'eau: $(C^6O^7H^5)^2(UO^2)^3,6H^2O$ ~~$6H^2O$~~ ainsi que l'établissent les analyses suivantes:

	I°/	2°/	Calculé pour $(C^6O^7H^5)^2(UO^2)^3,6H^2O$
C%	IO,92	II,04	II,09
H%	I,73	I,75	I,69
U^3O^8%	64,82	64,86	65,00

PROPRIETES. - Le citrate neutre d'uranyle est jaune, il est excessivement soluble dans l'eau, à peine soluble dans les alcool mé-

-thylique et éthylique et complètement insoluble dans l'éther, le chloroforme, la benzine, l'éther de pétrole.

Dans un dessicateur à acide sulfurique, la déshydratation est lente et n'augmente plus sensiblement lorsqu'elle a atteint 2% du poids initial.

Dans le vide sulfurique, elle s'effectue assez rapidement et au bout d'une quinzaine de jours le sel est à poids constant. Le tableau ci-dessous nous montre la marche de cette opération:

		1°/	2°/
Poids initial	=	2,3590	1,2240
Après 2 jours	=	2,2542	1,1734
Après 4 jours	=	2,2504	1,1718
Après 6 jours	=	2,2462	1,1702
Après 9 jours	=	2,2326	1,1634
Après 11 jours	=	2,2302	1,1592
Après 15 jours	=	2,2292	1,1561
Après 30 jours	=	2,2295	1,1560
Perte de poids	=	0,1298	0,0679
Soit %	=	5,50	5,55

La perte en eau de cet hydrate correspond à celle de 4 molécules d'eau qui théoriquement répond à une perte de poids de 5,54%, nous sommes donc conduit ainsi au citrate triuranique déshydraté stable dans le vide, mais qui exposé à l'air reprend en deux ou trois jours la totalité de son eau.

A l'étuve à 100 - 110° il perd en trois heures 5,50% environ de son poids et fournit le citrate dihydraté qui ne se décompose pas à cette température.

A 150 - 160° il abandonne en 3 heures une quantité d'eau voisine de 7 pour 100, (le pourcentage théorique de la perte en H_2O pour 5 molécules d'eau est de 6,93) et donne alors le citrate monohydraté qui s'y maintient stable. Il est impossible d'éliminer la dernière mo-

-lécule d'eau; en élevant la température on entraine en même temps la décomposition du sel qui commence déja vers 180° et qui est mise en évidence par l'apparition d'une couleur jaune brun.

Par calcination à l'air, il laisse comme résidu l'oxyde U^3O^8

Les solutions concentrées de citrate d'uranyle ne sont pas très stables même à l'obscurité, elles abandonnent à la lon-gue un précipité de sel basique que nous étudierons plus loin. A la lumière solaire, on observe d'abord la formation d'un dé-pôt jaune de sel basique au bout de 2 ou 3 jours, puis la li-queur brunit et le précipité devient jaune sale pour se trans-former à la longue en un composé violet. Dans cette décomposi-tion, on obtient une production gazeuse qui augmente très ra-pidement dès le deuxième jour. ~~Ces gaz présentent la composi-tion suivante:~~ et qui est formée d'anhydride carbonique.

Il est facile de concentrer au bain-marie une solution de citrate d'uranyle jusqu'à apparition d'une pellicule sans crain-dre aucune décomposition; mais si l'on continue alors l'évapo-ration, on remarque au bout de quelque temps la formation abon-dante d'un composé jaune pâle à peine soluble dans l'eau, que nous allons étudier.

CITRATE BASIQUE D'URANYLE. - Il se forme rapidement dans l'opération précédente et dans l'hydrolyse lente à froid des solutions concentrées de citrate neutre d'uranyle.

C'est un composé jaune pâle; les analyses suivantes établissent sa composition:

	I°/	2°/	Calculé pour $(C^6O^7H^5)^2(UO^2)^3.2H^2O;2(UO^3H^2O)20H^2O$
C%	6,48	6,32	6,56
H%	2,69	2,7I	2,64
U^3O^8%	63,89	63,84	64,03

C'est donc un citrate basique d'uranyle:

$(C^6O^7H^5)^2(UO^2)^3,2H^2O;2(UO^3,H^2O),20H^2O$

Ce sel est très faiblement soluble dans l'eau, insoluble dans la plupart des dissolvants organiques

Dans l'air sec, il ne perd de son poids que très lentement Dans le vide sulfurique, la deshydratation est plus rapide et au bout d'une dizaine de jours, le poids reste constant; le sel perd environ I6,50% d'eau, ce qui correspond à une teneur en eau de 20 molécules (le pourcentage théorique en eau pour le sel de composition indiquée plus haut est de I6,40) Le tableau ci-dessous résume la marche de cette opération:

		I°/	2°/
Poids initial	=	0,84I0	0,9220
Après 2 jours	=	0,7292	0,8I04
Après 4 jours	=	0;7284	0,8064
Après 6 jours	=	0,7I52	0,7924
Après 9 jours	=	0,7020	0,7805
Après I5 jours	=	0,7020	0,7800
Après I mois	=	0,7020	0,7800
Perte de poids	=	0,I390	0,I420
Soit %	=	I6,50	I6,48

Le composé ainsi obtenu reprend en 24 heures à l'air toute son eau.

A I00° il n'abandonne guère que I0% de son poids, mais à I50°, il donne naissance après 3 heures par perte de I6,50% d'eau au corps déjà obtenu dans le vide auquel on peut donner la formule: $(C^6O^7H^5)^2(UO^2)^3.2H^2O;2(UO^3H^2O)$. Ce sel est stable à cette température et on ne peut arracher les deux molécules d'eau restant sans entrainer sa décomposition qui commence vers 200°

En résulé, nous avons préparé un citrate neutre d'uranyle contenant 6 molécules d'eau à la température ordinaire: $(C^6O^7H^5)^2(UO^2)^3,6H^2O$. Celui-ci perd dans le vide ainsi qu'à I00° quatre molécules d'eau pour donner le sel dihydraté. A I50° il donne naissance au composé monohydraté d'où il est impossible d'enlever l'eau restant sans décomposition. Les sels mono et dihydraté sont très hygroscopiques.

Nous avons aussi obtenu un citrate basique de formule: $(C^6O^7H^5)^2(UO^2)^3,2H^2O;2(UO^3H^2O),20H^2O$. Dans le vide et à I50° il abandonne ses 20 molécules d'eau, sans qu'on puisse éliminer dans la suite l'eau qu'il contient encore.

C O N C L U S I O N S .

De l'ensemble des recherches que nous venons d'exposer il résulte que:

I°/ L'action du monohydrate uranique UO^3H^2O sur les acides organiques en présence de l'eau est un très bon procédé de préparation de ces sels.

II°/ Dans la série des sels dérivant des monoacides à fonction simple nous avons pu obtenir cristallisés à l'état d'hydrates:

I°/ le formiate d'uranyle: $(HCO^2)^2UO^2.H^2O$
2°/ l'acétate d'uranyle: $(CH^3CO^2)^2UO^2.2H^2O$
3°/ le propionate d'uranyle: $(C^2H^5CO^2)^2UO^2.2H^2O$
4°/ le butyrate d'uranyle: $(C^3H^7CO^2)^2UO^2.2H^2O$
5°/ l'isobutyrate d'uranyle: $({CH^3 \atop CH^3}{>}CH{-}CO^2)^2UO^2.2H^2O$
6°/ le valérianate d'uranyle: $(C^4H^9CO^2)^2UO^2.2H^2O$
7°/ l'isovalérianate d'uranyle: $({CH^3 \atop CH^3}{>}CH{-}CH^2{-}CO^2)^2UO^2.2H^2O$
8°/ le benzoate d'uranyle: $(C^6H^5CO^2)^2UO^2.2H^2O$

Tous ces composés, à l'exception du formiate, font partie d'une série très homogène dont l'acétate était le seul terme connu jusqu'ici.

Tous ces sels peuvent donner les sels anhydres correspondants.

Ils sont tous hydrolysables en fournissant un hydrate uranique et parfois un composé basique intermédiaire ainsi que nous l'avons constaté pour les sels suivants/

le formiate d'uranyle donne le sel basique: $(HCO^2)^2UO^2H^2O.UO^3.2H^2O$
~~2H2O~~

l'acétate d'uranyle donne les sels basiques; (α) $(CH^3CO^2)^2UO^2.2H^2O.UO^3.2H^2O$
(β) $(CH^3CO^2)^2UO^2.2(UO^3.H^2O)$
~~(UO3.2H2O~~
) ~~(UO3.H2O)~~

le benzoate d'uranyle donne le sel basique: $(C^6H^5CO^2)^2UO^2,UO^3.H^2O$
~~H2O~~

Tous sauf le formiate et l'acétate, sont solubles dans l'éther

anhydre en donnant une combinaison éthérée qui dans le cas du butyrate et de l'isovalérianate retient une demie molécule d'éther pour une de dihydrate.

Le benzoate, qui forme un dihydrate peu stable, fixe énergiquement l'alcool et l'éther en donnant respectivement les composés suivants:

Avec l'alcool: $(C^6H^5CO^2)^2UO^2.C^2H^5OH$
Avec l'éther: $(C^6H^5CO^2)^2UO^2.2((C^2H^5)^2O)$

Les solutions aqueuses sauf celles de benzoate sont décomposées sous l'action de la lumière solaire en produisant généralement un précipité violet d'oxyde uranoso-uranique et un dégagement gazeux formé d'anhydride carbonique et de carbures d'hydrogène saturés. Dans le cas du formiate, le gaz est constitué par un mélange d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique et il se dépose du formiate uraneux

III°/ Avec les monoacides à fonction complexe, nous avons préparé et étudié pour la première fois:

9°/ le glycolate d'uranyle: $(CH^2OH.CO^2)^2UO^2$
10°/ le lactate d'uranyle: $(CH^3CHOH.CO^2)UO^2$
11°/ le quinate d'uranyle: $((OH)^4{\equiv}C^6H^7CO^2)^2UO^2.2H^2O$
12°/ le salicylate d'uranyle: α) $\left(C^6H^4{<}^{OH}_{CO^2}\right)^2UO^2$; β) $\left(C^6H^4{<}^{OH}_{CO^2}\right)^2UO^2, 2H^2O$

Ils résistent en général bien à l'hydrolyse sauf le glycolate qui donne le sel basique de formule: $(CH^2OH.CO^2)^2UO^2.UO^3H^2O$

L'action de la lumière les décompose sauf le salicylate en fournissant un dégagement d'anhydride carbonique et un précipité de sel uraneux.

IV°/ Parmi les sels dérivant des diacides à fonction simple de la série grasse, nous avons préparé par notre même procédé les composés suivants déjà obtenus:

I3°/ l'oxalate d'uranyle $(CO^2)^2UO^2.3H^2O$

I4°/ le malonate d'uranyle $(CO^2.CH^2.CO^2)UO^2.3H^2O$

I5°/ le succinate d'uranyle: α $(CO^2.CH^2.CH^2.CO^2)UO^2.2H^2O$
β $(CO^2.CH^2.CH^2CO^2)UO^2.H^2O$

Ces divers hydrates donnent facilement les monohydrates correspondants qui sont eux-mêmes susceptibles de conduire aux sels anhydres

V°/ Dans le groupe des sels provenant des polyacides à fonction complexe, nous avons préparé le tartrate et le citrate d'uranyle de formule:

I6°/ tartrate d'uranyle: $(C^4H^4O^6)UO^2.4H^2O$ ou
$(C^4H^4O^6)UO^2.H^2O$ ou

ou d'après Itzig $(C^4H^5O^6)UO^2.OH.3H^2O$
$(C^4H^5O^6)UO^2.OH$

I7°/ citrate d'uranyle: $(C^6O^7H^5)^2(UO^2)^3.6H^2O$

Pour le tartrate, déjà étudié avant nous, nous avons indiqué un procédé pratique de préparation du quadrihydrate

Ces deux sels ne peuvent perdre à 200° leur dernière molécule d'eau sans décomposition

Sous l'action de la lumière solaire, les solutions de ces deux composés laissent déposer un sel basique avec dégagement de CO^2

Le tartrate n'est pas hydrolysable, par contre le citrate en solution très concentrée donne naissance à chaud à un sel basique de formule:

I8°/ citrate basique d'uranyle: $(C^6O^7H^5)^2(UO^2)^3.2H^2O.2(UO^3.H^2O),20H^2O$
~~H²O),20H²O~~

Le citrate basique ainsi obtenu ne peut être privé de ses deux dernières molécules d'eau à 200° sans décomposition

Dans l'étude de tous les composés décrits dans notre travail, nous avons èu soin de préciser et de détailler les conditions dans lesquelles on doit se placer pour les obtenir dans un état d'hydratation parfaitement défini. Nous avons également insisté sur les circonstances influant sur la stabilité de leurs solutions. Nous avions ainsi en vue de fournir, pour l'étude physiologique dans le but d'application thérapeutique, des corps très purs et de propriétés bien connues.



TABLE DES MATIERES